

86-278739/42 HOLTER H	E36 J01	HOLT/ 06.04.85 WO 8605-709-A	E(10-B1C, 10-C4L, 31-B3D, 31-F1A, 31-H2, 33-A3, 33-C, 34-D1, 34-D3) J(1-E2A1, 1-E2A2)
<b>Purification of smoke from boiler or refuse incinerator - by two-stage scrubbing to remove hydrogen chloride sulphur dioxide and nitrogen oxide</b>			
C86-120522 E(AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE) N(JP US)			
<p>Full Priorities: 6.4.85, 18.4.85, 20.4.85, 2.5.85, 15.5.85,      22.5.85, 1.6.85, 19.6.85, 21.6.85, 29.6.85, 4.7.85, 5.7.85, 9.7.85,      20.7.85, 27.7.85, 3.8.85, 31.8.85-DE-512500, 513962, 514407,      515707, 517483, 518358, 519681, 521829, 522170, 523354, 523905,      524046, 524456, 526003, 526972, 527987, 531203.</p> <p>In the sepn. of HCl, SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from fumes from fossil fuel-fired boilers of power stations, refuse incinerators, etc. HCl and most of the SO<sub>2</sub> is scrubbed out in a first stage and NO<sub>x</sub> and residual SO<sub>2</sub> in a second stage; the scrubbing liquor in stage 1 contains limestone or Ca(OH)<sub>2</sub> and a carboxylic acid not inhibiting the oxidn. of CaSO<sub>3</sub> to CaSO<sub>4</sub>; and the scrubbing liquor in stage 2 contains aq. NaOH, EDTA and/or NTA and a carboxylic acid inhibiting the oxidn. of CaSO<sub>3</sub> to CaSO<sub>4</sub>, and also Na dithionide (sic), Na sulphite and/or pyrosulphite.</p>			

#### USE/ADVANTAGE

Stabilisation of the pH and use of the given concns. of reagents makes the denitrification process more economical than in previous scrubbing or catalytic processes.

#### PREFERRED COMPOSITION

HCOOH is used in stage 1 and tartaric acid in stage 2. The waste liquor from stage 2 is passed to an oxidn. stage, where it is oxidised with air or O<sub>2</sub>, wet gypsum with 10% residual moisture is filtered off and the filtrate is recycled to the scrubber, whilst the water used for washing the gypsum is passed to a Fe pptn. stage, in which Fe is ppd. as hydroxide by increasing the pH.

The excess water from this pptn. stage is passed to an EDTA pptn. stage, where EDTA is sep'd. by adding H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and can be recycled to the process, whilst the clarified water can be used as environmentally neutral water in biology or used as mixing water in stage 1.

In stage 2, the Na sulphate concn. is near to saturation and at least 200 g/l; or, if the fumes contain 5-8% O<sub>2</sub>, the Na sulphate concn. is adjusted to 20-120 g/l, proportional to the NO<sub>x</sub> concn. of 500-2000 mg/Ncu.m. This liquor may

WO8605709-A

DERWENT PUBLICATIONS LTD.

also contain CO<sub>2</sub>.

#### PREFERRED CONDITIONS

The gas dwell time in stage 2 is min. 10 s and the liquor/gas ratio is 3-5 l/cu.m. The scrubber is at least 50 vol. % packed with filler.

#### REGENERATION OF LIQUOR

Several variants are claimed. In one, a side stream of the stage 2 liquor is regenerated continuously by adding Ca(OH)<sub>2</sub> and conversion of Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to CaSO<sub>3</sub> and CaSO<sub>4</sub>; sepn. of a CaSO<sub>3</sub>/CaSO<sub>4</sub> mixt. and recirculation of the liquor; addn. of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, or stage 1 liquor to the CaSO<sub>3</sub>/CaSO<sub>4</sub> mixt. and oxidn. of the CaSO<sub>3</sub> to CaSO<sub>4</sub> at reduced pH; sepn. of the CaSO<sub>4</sub> and recirculation of the liquor to stage 2; increasing the pH of the washing water, pptn. and sepn. of Fe hydroxide; addn. of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to the washing water, pptn. and sepn. of EDTA; and recirculation of the rinsing water to stage 1. (70pp016RBHDwgNo0/10).

(G) ISR: WO8503238, DE2703157, DE2833440, US4267155.

WO8605709-A

DERWENT PUBLICATIONS LTD.

BEST AVAILABLE COPY

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>4</sup> :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 86/ 05709
B01D 53/34	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Oktober 1986 (09.10.86)
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP86/00207	
(22) Internationales Anmeldedatum:	5. April 1986 (05.04.86)	
(31) Prioritätsaktenzeichen:	P 35 12 500.4 P 35 13 962.5 P 35 14 407.6 P 35 15 707.0 P 35 17 483.8 P 35 18 358.6 P 35 19 681.5 P 35 21 829.0 P 35 22 170.4 P 35 23 354.0 P 35 23 905.0 P 35 24 046.6 P 35 24 456.9 P 35 26 003.3 P 35 26 972.3 P 35 27 987.7 P 35 31 203.3	
(32) Prioritätsdaten:	6. April 1985 (06.04.85) 18. April 1985 (18.04.85) 20. April 1985 (20.04.85) 2. Mai 1985 (02.05.85) 15. Mai 1985 (15.05.85) 22. Mai 1985 (22.05.85) 1. Juni 1985 (01.06.85) 19. Juni 1985 (19.06.85) 21. Juni 1985 (21.06.85) 29. Juni 1985 (29.06.85)	
(33) Prioritätsland: DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: HÖLTER, Heinz [DE/DE]; Beisenstrasse 39 - 41, D-4390 Gladbeck (DE). (72) Erfinder: und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : IGELBÜSCHER, Heinrich [DE/DE]; Marcq-en-Barœul-Strasse 60, D-4390 Gladbeck (DE); GRESCH, Heinrich [DE/DE]; Franz-Lehár-Strasse 25, D-4600 Dortmund-Wickede (DE); DEWERT, Heribert [DE/DE]; Bahnhofstrasse 23, D-4390 Gladbeck (DE). (74) Anwalt: SPALTHOFF, Adolf; Pelmanstrasse 31, Postfach 34 02 20, D-4300 Essen 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.  Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen ein treffen.</i>		
(54) Title: PROCESS FOR THE CLEANSING OF FUMES		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON RAUCHGASEN		
(57) Abstract		
<p>A process to precipitate HCl, SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from the fumes of boilers of power plants, refuse-burning installations and the like which are fired with fossile fuels. The cleansing of power plants fumes with lime and EDTA is known. This well-known process has not gained acceptance, since it is characterized from an economic point of view by an excessively high consumption of EDTA and an unstable degree of NO<sub>x</sub> precipitation. In order to achieve not only a high degree of precipitation of these noxious substances, but also to make possible a highly economic method of precipitation, the invention proposes that in a first stage HCl, and to a large extent, also SO<sub>2</sub>, and in a second stage also NO<sub>x</sub> and the remaining SO<sub>2</sub>, be washed out; that the scouring solution for the first stage contains limestone or hydrate of lime, as well as a carbonic acid which does not prevent the oxidation of CaSO<sub>3</sub> to CaSO<sub>4</sub>, and that the scouring solution for the second stage contains lye, EDTA and/or NTA as well as a carbonic acid which inhibits the oxidation of CaSO<sub>3</sub> to CaSO<sub>4</sub>, and finally, in addition, sodium dithionide, sodium sulfite and/or pyro-sulfite.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Verfahren zur Abscheidung von HCl, SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> aus den Rauchgasen von mit fossilen Brennstoffen befeuerten Kesseln von Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen od.dgl. Es ist bekannt, Rauchgase hinter Kraftwerken simultan mit Kalk und EDTA zu waschen. Dieses bekannte Verfahren hat sich nicht durchgesetzt, da die Wirtschaftlichkeit durch einen zu hohen EDTA-Verbrauch und einen nicht stabilen NO<sub>x</sub>-Abscheidegrad gekennzeichnet ist. Um nicht nur einen hohen Abscheidegrad dieser Schadstoffe zu erreichen, sondern die Abscheidung auch in sehr wirtschaftlicher Weise zu ermöglichen, wird erfahrungsgemäss vorgeschlagen, dass in einer ersten Stufe HCl und weitgehend auch SO<sub>2</sub> und in einer zweiten Stufe NO<sub>x</sub> und das restliche SO<sub>2</sub> ausgewaschen werden, dass die Waschflüssigkeit der ersten Stufe Kalkstein oder Kalkhydrat sowie eine die Oxidation von CaSO<sub>3</sub> zu CaSO<sub>4</sub> nicht hindernde Karbonsäure enthält, und die Waschflüssigkeit der zweiten Stufe Natronlauge, EDTA und/oder NTA sowie eine die Oxidation von CaSO<sub>3</sub> zu CaSO<sub>4</sub> hemmende Karbonsäure und schliesslich noch Natriumdithionid, Natriumsulfit und/oder Pyrosulfit enthält.</p>		

***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	ML	Malí
AU	Australien	GA	Gabun	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BE	Belgien	HU	Ungarn	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	IT	Italien	NO	Norwegen
BR	Brasilien	JP	Japan	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	TD	Tschad
DK	Dänemark	MC	Monaco	TG	Togo
FI	Finnland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika

"Verfahren zur Reinigung von Rauchgasen"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von HC, SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> aus den Rauchgasen von mit fossilen Brennstoffen befeuerten Kesseln von Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen od.dgl.

Es ist bekannt, Rauchgase hinter Kraftwerken simultan mit Kalk und EDTA zu waschen. Dieses bekannte Verfahren hat sich nicht durchgesetzt, da die Wirtschaftlichkeit durch einen zu hohen EDTA-Verbrauch und einen nicht stabilen NO<sub>x</sub>-Abscheidegrad gekennzeichnet ist.

Um nicht nur einen hohen Abscheidegrad dieser Schadstoffe zu erreichen, sondern die Abscheidung auch in sehr wirtschaftlicher Weise zu ermöglichen, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß in einer ersten Stufe HCl und weitgehend auch SO<sub>2</sub> und in einer zweiten Stufe NO<sub>x</sub> und das restliche SO<sub>2</sub> ausgewaschen werden, daß die Waschflüssigkeit der ersten Stufe Kalkstein oder Kalkhydrat sowie eine die Oxidation von CaSO<sub>3</sub> zu CaSO<sub>4</sub> nicht hindernde Karbonsäure enthält, und die Waschflüssigkeit der zweiten Stufe Natronlauge, EDTA und/

- 2 -

oder NTA sowie eine die Oxidation von CaSO<sub>3</sub> zu CaSO<sub>4</sub> hemmende Karbonsäure und schließlich noch Natrium-dithionid, Natriumsulfit und/oder Pyrosulfit enthält.

Hinter einem beispielsweise mit chlorreicher Kohle beschickten Kohlekraftwerk wird in der ersten Waschstufe HCl ausgewaschen und in der zweiten Waschstufe eine Teilmenge SO<sub>2</sub>. Wird aber beispielsweise eine chlorarme Kohle verfeuert, so wird in der ersten Waschstufe HCl und SO<sub>2</sub> zu einem bestimmten Prozentsatz von z.B. 70 % ausgewaschen.

Diese Waschstufe wird vorzugsweise mit Kalkstein oder Kalkhydrat betrieben, und zur besseren Auflösung des Kalkanteils wird eine ein- oder mehrbasische Karbonsäure in dieser SO<sub>2</sub> und/oder HCl Waschstufe verwendet, die gute oxidierende Eigenschaft unterhalb des pH-Wertes 5 zuläßt, d.h., daß in dieser Waschstufe durch Zugabe von Luft im Wäschersumpf CaSO<sub>4</sub> erzeugt werden kann.

In der nachgesetzten Waschstufe wird eine Flüssigkeit angesetzt, bestehend aus EDTA, das mit Natronlauge angesetzt und mit einer Karbonsäure versetzt wird, die eine Oxidation in diesem Waschwasser des dem SO<sub>2</sub> Wäscher nachgesetzten Wäscher zur NOx-Waschung stark verhindert, um dadurch das

- 3 -

Eisen-II nicht zu Eisen-III aufoxidieren zu lassen. Dieses wird z.B. dadurch erreicht, indem Weinsäure und/oder Zitronensäure, also eine mehrbasische Karbonsäure, als Antioxidantie beim Ansetzen des Chelats mit zugegeben wird, die in der Waschflüssigkeit die Gewähr gibt, daß sehr wenig Eisen-II in die EDTA-Verbindung zu Eisen-III oxidiert wird.

Es wurde gefunden, daß bei Stabilisierung des pH-Wertes, vorzugsweise größer 6, das in der Waschflüssigkeit eingesetzte EDTA z.B. mit größer 10 g/l und etwa, je nach NOx-Belastung und nach dem Sauerstoffüberschuß im Rauchgas des jeweiligen Fossilkessels größer 2 g Weinsäure pro Liter zugegeben wird, und mit dieser so gebildeten Waschlösung, bestehend aus dem Waschwasser, der Natronlauge, dem EDTA oder NTA und der antioxidativ wirkenden Karbonsäure, vorzugsweise Weinsäure, es möglich ist, wirtschaftlich vertretbar eine preiswertere NOx-Ausscheidung aus dem Röhrgasstrom zu ermöglichen, als es bisher mit Waschverfahren oder Katalysatoren möglich ist.

Nachstehend sind die chemischen Reaktionen für die HCl- und SO<sub>2</sub>-Waschung dargestellt und weiterhin die Reaktionsgleichungen für die simultane SO<sub>2</sub>- und NOx-Washung, wobei erfindungsgemäß nur soviel SO<sub>2</sub> in die NOx-Abscheidestufe übergeleitet wird, wie es notwendig ist, um das erforder-

- 4 -

liche Alkali-Sulfit zu bilden, das als Reaktionsträger in der NOx-Waschstufe erforderlich ist.

Erfnungsgemäß wird nicht, wie in der Literatur beschrieben, mit einem zwei- bis dreifachen Molüberschüß von SO<sub>2</sub> gegenüber NO<sub>x</sub> diese Waschstufe betrieben, da hierbei zuviel Sulfit entsteht, das wirtschaftlich für das Verfahren nicht tragbar ist.

Reaktionsgleichungen:



Weiterhin wird entsprechend dem Sauerstoffüberschuß im Gas Natriumdithionit in kleinen Dosierungen zugegeben, um das negative Redox-Potential, gemessen gegen Calomel Elektrode dreimolig KCl bewertet, um größer minus 100 mV zu halten.

- 5 -

Durch die erfindungsgemäße Fahrweise ist das Natrium-dithionit so geringfügig belastend, daß das zweistufige Verfahren, das in der Hauptwaschstufe die überwiegende Menge SO<sub>2</sub> und in der zweiten Waschstufe eine kleinere Menge SO<sub>2</sub> und NOx auswäscht, nicht so aufwendig ist, daß es wirtschaftlich nicht vertretbar ist.

Der vorstehend beschriebene Verfahrensablauf ist an Hand der Figur 1 und Figur 2 näher erläutert.

In diesen ist mit 1 der SO<sub>2</sub>- und HCl-Wäscher, mit 2 der NOx-Wäscher, mit 3 der aus der ersten Waschstufe abgeschiedene Gips, der z.B. im Wäschersumpf des ersten SO<sub>2</sub>-Wäschers oxidiert wurde, bezeichnet.

Mit 4 ist eine Natronlaugebevorratung bzw. Natriumsulfit bzw. Natriumpyrosulfit dargestellt, die mit 5, d.h. mit EDTA oder WTA bei 6 im aufgabengerechten Mischungsverhältnis gemischt werden. Entsprechend dem Sauerstoffüberschuß im Rohgas und dem NOx-Wert werden diese Stoffe gemischt und bei 7 dem Waschkreislauf 12 übergeben. Bei 7 ist eine die Oxidation hemmende Karbonsäure, vorzugsweise Weinsäure, bevorratet, die bei 8 der Waschflüssigkeit über-

- 6 -

geben wird.

Mit 9 ist der Natriumdithionitvorrat dargestellt, der bei 10 erforderungsgerecht, je nach Sauerstoffgehalt und NOx-Wert, der Waschflüssigkeit zugegeben wird.

Mit 11 wird das Abwasser der Oxidationsstufe 13 übergeben, die Oxidationsluft 14 sorgt bei einem pH-Wert von z.B. 3,5 für einen anfallenden Gips, der auf das Filter 15 übergeben wird, um bei 16 als ungebrannter, feuchter Gips abgegeben zu werden.

Die zur Gipswaschung notwendige Teilwassermenge wird der Eisenfällstufe 17 übergeben, und das aus dem Filter abgeschiedene Waschwasser wird als Filtratrücklauf zum Wäscher 2 gepumpt.

Das Filtratwasser ist mit 18 bezeichnet. Das aus der Eisenfällstufe 17 ausgefällte Eisenhydroxyd 19 kann der Deponie übergeben werden oder aber auch im Gips belassen werden, wenn der Gips für bestimmte Zwecke dieses Eisen aufnehmen kann.

Das aus der Eisenfällstufe 17 gebildete überschüssige Wasser aus der Filterwaschung 15 wird der EDTA Fällstufe

- 7 -

20 übergeben. Hier wird durch Zugabe von Schwefelsäure  
21 bei einer pH-Wert-Einstellung von etwa 1 bis 2 das  
EDTA gefüllt 22 und als Rückführwasser 23 in den Prozeß-  
Waschkreislauf zurückgeführt.

Das aus dem Überlauf geklärte Wasser aus der EDTA-  
Fällstufe 22, mit 24 bezeichnet, wird vorzugsweise  
einer Biologie 25 übergeben.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung wurde gefunden,  
daß der Natriumsulfatgehalt in der Waschlösung, gebildet  
durch Reduktion mittels Natriumsulfit des von der Eisen-  
II-Chelatlösung aufgenommenen Stickstoffmonoxids zu elementarem  
Stickstoff und Natriumsulfat vorzugsweise bis zur Sätti-  
gungsgrenze angereichert wird, wobei sich ergab, daß das  
zugeggebene Reduktionsmittel wesentlich geringer an der  
Oxidation teilnimmt und infolgedessen aktiv erhalten  
bleibt, und mit z.B. weniger als 0,5 g Natriumdithionit-  
Zugabe pro Liter Waschflüssigkeit eine Auswaschung - Roh-  
gasbelastung 1600 mg NO/Nm<sup>3</sup> auf 100 mg NO/Nm<sup>3</sup> - erzielt  
werden konnte bei einer Waschflüssigkeitsmenge von 3 l/Nm<sup>3</sup>  
Rohgas.

Weiterhin wurde gefunden, daß die Waschflüssigkeit nicht  
nur mit einem entsprechend hohen Natriumsulfat-Gehalt,

- 8 -

sondern auch mit einer Verweilzeit des Gases von größer als 10 sec. im Wäscher zweckdienlich ist, wobei das Luft-Wassereinsprüh-Verhältnis - das sogenannte L : G = 3 - 5 l/m<sup>3</sup> im Rohgas Anwendung findet.

Die Füllkörper-Schichthöhe sollte 8 - 10 m betragen, jedoch mindestens 50 % des Waschrohrvolumens sollte mit Kontaktflächen in der Ausführung von Füllkörpern gefüllt sein.

Das Natriumsulfat, das in der Waschflüssigkeit angereichert ist, sollte bei einer Rohgasbelastung von: bis 500 mg NOx/m<sup>3</sup> und 5 - 8 % O<sub>2</sub>-Gehalt im Gas = 30 - 40 g/l betragen,  
500 - 800 mg NOx/m<sup>3</sup> und 5 - 8 % O<sub>2</sub>-Gehalt im Gas = 40 - 60 g/l betragen,  
800 - 1200 mg NOx/m<sup>3</sup> und 5 - 8 % O<sub>2</sub>-Gehalt im Gas = 60 - 80 g/l betragen,  
1200 - 2000 mg NOx/m<sup>3</sup> und 5 - 8 % O<sub>2</sub>-Gehalt im Gas = 80 - 120 g/l betragen.

Weiterhin wird vorgeschlagen, daß zur Stabilisierung der Eisen-II-Ionen gegen Sauerstoffeingriff der Waschflüssigkeit der zweiten Stufe Kohlendioxid zugegeben wird.

- 9 -

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung wird vorgeschlagen, daß in der letzten Waschstufe, die als eigentliche Rest-SO<sub>2</sub>- und NOx-Washstufe bezeichnet wird, die Waschung nicht mit Kalkstein, Kalkhydrat und EDTA- oder NTA-Eisen-chelat durchgeführt wird, sondern daß sich hierzu eine Waschlösung bestens eignet, die mit Natronlauge auf einen pH-Wert um 7 gehalten wird und der EDTA- oder NTA-Eisen-chelat mit einer hemmenden Karbonsäure gemischt, z.B. Weinsäure, zugeführt wird. Wenn nicht genügend SO<sub>2</sub> zur Reduzierung des aufgenommenen NO über Bildung von Natrium-sulfit zur Verfügung steht, wird erfindungsgemäß der Waschflüssigkeit Pyrosulfit zugesetzt.

Zur Einstellung eines negativen Redoxpotentials und zur Erhaltung von Fe-II-Chelat durch Verhinderung einer Oxidation über den Rauchgassauerstoff zu Fe-III-Chelat wird zusätzlich noch Natriumdithionit oder ein gleichwertig wirkendes Reduktionsmittel neben der Weinsäure zugesetzt, und zwar erfindungsgemäß so viel, daß je nach NOx-Gehalt im Rohgas mindestens 20 g/l Natriumsulfit im Wäschekreislauf zur Verfügung steht.

Dieser Alkalisulfitgehalt sollte bei NOx-Werten im Rauchgas bis zu 800 mg NOx im Rohgas eingestellt werden. Bei höheren NOx-Konzentrationen im Rohgas soll-

- 10 -

te die Sulfit-Konzentration in der Waschflüssigkeit von 20 g/l auf bis zu max. 100 g/l Waschflüssigkeit erhöht werden, um NOx-Belastungen von z.B. 2000 mg/Nm<sup>3</sup> hinter z.B. Schmelzkanzermkesseln weitgehendst mit Abscheidegraden von über 95 % auswaschen zu können, ohne wirtschaftlich nicht mehr vertretbare Natriumdithionitmengen zuführen zu müssen.

Um zu hohe Aufsalzungen zu vermeiden, wird eine geringe Menge der im Waschprozeß befindlichen erfundungsgemäßen Waschflüssigkeit zur Aufbereitung und Rückgewinnung des EDTA's oder UTA's einer nachfolgenden Waschflüssigkeitsaufbereitung unterzogen.

Der vorstehend beschriebene Verfahrensablauf ist an Hand der Figur 3 und Figur 4 näher erläutert.

In diesen ist mit 31 z.B. der HCl-Wäscher und/oder auch, je nach SO<sub>2</sub>-Vorbelastung, ein HCl- und SO<sub>2</sub>-Wäscher und mit 32 der NOx- und SO<sub>2</sub>-Wäscher bezeichnet. In diesem Wäscher wird soviel SO<sub>2</sub> gewaschen, daß sich ein erforderlicher Sulfitgehalt in der Waschlösung von größer 20 g/l entsprechend dem NOx-Gehalt im Rauchgas gebildet hat.

Mit 33 ist der aus der ersten Waschstufe abgeschiedene

- 11 -

Gips dargestellt, der z.B. im Wäschersumpf der ersten SO<sub>2</sub>-Wäscherstufe oxidiert wurde; mit 34 ist eine Natronlauge-Bevorratung und eine Natriumsulfit- bzw. Natriumpyrosulfit-Mischbehältereinrichtung dargestellt; mit 35 ist die EDTA- oder NTA-Mischvorrichtung bezeichnet, die bei 36 in einem aufgaben gerechten Mischungsverhältnis gemischt wird und bei 37 dem Waschkreislauf 42 übergeben wird.

Bei 37a ist eine, die Oxidation hemmende Karbonsäure, vorzugsweise Weinsäure, bevorratet, die bei 38 der Waschflüssigkeit übergeben wird.

Mit 39 ist das Natriumdithionit bezeichnet, das bei 40 übergeben wird.

Mit 41 wird das Abwasser der Waschflüssigkeitsbehandlung 39a übergeben; hier wird bei 40b Kalkhydrat zugegeben, so daß die Waschlösung, die ja aus einer verdünnten Natronlauge, einem EDTA-Komplex-Chelat, besteht und zusätzliche Reduktions- und Oxidationshemmstoffe besitzt, in diesem Behälter 40a über die Entwässerungsstation 40c als Kalziumsulfit bzw. Kalziumsulfat gewandelt, z.B. mit 20 % Restfeuchte der Oxidationsstufe 43 übergeben.

Die Waschflüssigkeit aus der Entwässerungsstation 40c

BAD ORIGINAL

- 12 -

wird als 40d dem Waschflüssigkeitskreislauf der Waschstufe 32 zurückgeführt, so daß ein geringer Verlust an Waschflüssigkeit gegeben ist.

Die Oxidationsluft 44 sorgt bei einem pH-Wert von z.B. 3,5 für die Bildung von Gips, wobei der pH-Wert von z.B. ankommand mit 7 durch Schwefelsäure oder aber durch Säure aus dem Wäscher 31, gebildet aus der chlorhaltigen Waschstufe 31, als HCl-Wäscher bezeichnet, genutzt wird, um den pH-Wert auf z.B. 3,5 - 4 abzusenken. Der gebildete Gips wird über das Filter 45 bei 46 mit relativ geringer Feuchte von z.B. kleiner 3 % abgegeben, und die z.B. zur Gipsforschung notwendige Teilwassermenge wird der Eisen-Fällstufe 47 übergeben, und das aus dem Filter 45 abgeschiedene Wasser wird als Filtratwasser 48 dem Wäscher 32 ebenfalls zugeführt.

Das aus der Eisen-Fällstufe 47 ausgefällte Eisenhydroxid 49 kann einer Deponie übergeben werden oder aber auch in Gips belassen werden, da ja nur Restspuren vorhanden sind, und der Gips für bestimmte Zwecke dieses Eisen beinhalten kann.

Das aus der Eisen-Fällstufe 47 gebildete überschüssige geklärte Wasser aus der Filterwaschung 45 wird der EDTA-

- 10 -

Fällstufe 50 übergeben. Hier wird durch Zugabe von Schwefelsäure oder Salzsäure 51 bei einer pH-Wert-Einstellung von 1 - 2 das EDTA gefällt 53 und unter Zusatz von Eisen-II-Salzen als Eisen-II-Chelat mit Rückführwasser 53 in den Prozeßwaschkreislauf zurückgeführt (z.B. zum Wäscher 32).

Das aus dem Überlauf geklärte Wasser aus der EDTA-Fällstufe 52, mit 54 bezeichnet, kann erfindungsgemäß der Waschstufe 31 als Anmischwasser für Kalkstein und/oder Kalkhydrat Anwendung finden oder aber erfordernisgerecht einer Biologie 55 übergeben werden.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung wird vorgeschlagen, daß ein Teilstrom der Waschflüssigkeit aus der zweiten Stufe wie folgt kontinuierlich regeneriert wird:

- a) Zugabe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit Einstellung des pH-Wertes auf 11 bis 12, Ausfällen von Eisen-II- und Eisen-III-Hydrat sowie Umwandlung von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in  $\text{CaSO}_3$  und  $\text{CaSO}_4$ ,
- b) Abtrennen der ausgefallten Feststoffe,
- c) Spülen der Feststoffe mit frischem Wasser und Verdünnung auf 50 % Feststoffanteil sowie Einstellung des pH-Wertes auf etwa 4 durch Zugabe von Schwefelsäure und Oxidation des  $\text{CaSO}_3$  zu

- 14 -

CaSO<sub>4</sub> durch Zugabe von Luft,

- d) Einstellung des pH-Wertes auf 0,8 bis 1,5 durch weitere Zugabe von Schwefelsäure und Auflösung des mit den Ca-Verbindungen ausgefällten Eisen III-Hydroxids zu Eisen II-Sulfat,
- e) Abtrennen des CaSO<sub>4</sub> x H<sub>2</sub>O als Nebenprodukt der Rauchgaswäsche,
- f) Einstellung eines pH-Wertes von 0,5 bis 1 in einem Teilstrom der in Stufe b) anfallenden Flüssigkeit durch Zugabe von Salzsäure und Ausfällen von EDTA,
- g) Abtrennen von EDTA und gesonderte Aufbereitung der Flüssigkeit,
- h) Zusammenführen des zweiten Teilstromes aus der Stufe b), des Abwassers der Stufe e), des EDTA der Stufe g) und Einstellen eines pH-Wertes von etwa 6,5, Reduktion des Eisen III-Chelats zu Eisen II-Chelat durch Zugabe von Natriumdithionit - zur Herstellung einer regenerierten Waschlösung für die zweite Stufe der Rauchgaswäsche.

Der vorstehend beschriebene Verfahrensablauf ist an Hand der Figur 5 näher erläutert.

Das Abwasser 62 aus dem Waschwasserkreislauf gemäß Figur 3 und Figur 4 wird einem Schwerkraftabscheider 61 zugeleitet.

BAD ORIGINAL

- 15 -

Gleichzeitig wird dem Abwasserstrom 62 über eine Mischkammer oder vor einer Mischpumpe 63a Kalkmilch ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) 63 zugegeben, um den pH-Wert des Abwassers auf pH 11 - 12 einzustellen. Dabei wird das Eisen als Eisen II / III Hydroxid gefällt, und aus den Natriumsulfat- und Natriumsulfitanteilen bilden sich die Feststoffe Kalziumsulfat und Kalziumsulfit, die im Schwerkraftabscheider bis zu 20 % eingedickt werden.

Die so eingedickten Feststoffe 66 werden über ein Bandfilter 64 entwässert, einem Oxidationsbehälter 65 zugeführt und mit Frischwasser 67 wieder auf 50 % Feststoffe pro l Wasser verdünnt, und durch Zugabe von Schwefelsäure 68 und Luft 68a werden bei einem pH-Wert ca. 4 die Kalziumsulfitannteile zu Kalziumsulfatdihydrat oxidiert.

Nach Beendigung der Oxidation wird der pH-Wert mittels Schwefelsäure auf pH 0,8 - 1,5 weiter abgesenkt, um das im Gips noch vorliegende Eisen-III-Hydroxid als Eisen-III-Sulfat anzulösen.

Anschließend wird der Gips über ein Bandfilter 76 entwässert.

- 16 -

Der entwässerte Gips 77 wird ausgetragen und gelagert, und das Filtrat 78 mit dem gelösten Eisen-III-Sulfat wird einem Anmischbehälter 74 zugeführt.

Von der Filtratmenge 69 nach dem Bandfilter 64 wird eine bestimmte Filtratmenge 71 einer EDTA-Fällstation 70 zugeleitet und durch Salzsäurezugabe 72 auf einen pH-Wert von pH 0,5 - 1,0 eingestellt.

Das gefällte H<sub>4</sub>-EDTA wird über ein Bandfilter 73 entwässert, einem Anmischbehälter 74 zugeleitet und mit der Eisen-III-Sulfatlösung zusammengeführt.

Zusätzlich wird dem Anmischbehälter 74 über die Leitung 81 eine Menge Filtratwasser nach dem Bandfilter 64 mit pH 11 - 12 zugeführt, bis sich der pH-Wert in der Eisen-III-Chelatlösung auf pH ca. 6,5 eingestellt hat.

Zur Reduktion der Eisen-III-Chelatlösung zu Eisen-II-Chelat wird dem Anmischbehälter 74 Natriumdithionit 83a als Reduktionsmittel zugegeben.

Nach erfolgter Reduzierung wird die Eisen-II-Chelatlösung über die Leitung 80 in den Waschkreislauf zurückgeführt.

- 17 -

Das Filtrat nach Bandfilter 73 wird als Abwasser 75 einer Biologie oder Eindampfanlage zugeführt.

Die Reduzierung des Eisen-III-Sulfates zu Eisen-II-Sulfat kann auch in einem Reduktionsbehälter 79, der dem Anmischbehälter 74 vorgelagert ist, durch Zusatz von Natriumdithionit 83 oder Eisenpulver 82 erfolgen.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung wird vorgeschlagen, daß dem zweiten Teilstrom der Flüssigkeit aus Stufe b) Eisen-II-Sulfat und daß EDTA der Stufe g) zugesetzt und bei einem pH-Wert von 6 bis 8 eine äquimolare Fe(II)-Chelat-Lösung erzeugt wird, die als frische Waschlösung der zweiten Stufe der Rauchgaswäsche zugeführt wird.

Der vorstehend beschriebene Verfahrensablauf ist an Hand der Figur 6 näher erläutert.

Ein Teilstrom des Waschwassers 91 der SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Entfernung wird mittels Kalkmilch 92 in einem Mischer 93 zur Reaktion gebracht und in einem Schwerkraftabscheider 94 eine Eindickung der Feststoffe erreicht. Die Fällreaktion in 93 erfolgt vorzugsweise bei pH 11 - 12.

BAD ORIGINAL

- 18 -

Nach Filtration der Feststoffe mittels Bandfilter oder Zentrifuge 95 wird der Feststoff 96, bestehend aus CaSO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> und Fe(II/III)-Hydroxid, unter Zugabe von Frischwasser 97, Schwefelsäure 98 und Luft 99 oxidiert zu CaSO<sub>4</sub> x 2 H<sub>2</sub>O, während das gesamte Eisen als Eisensulfat gelöst vorliegt. Diese Suspension 101 wird mittels Bandfilter oder Zentrifuge 102 filtriert, so daß das CaSO<sub>4</sub> x 2 H<sub>2</sub>O 103 als verkaufsfähiges Produkt gewonnen wird. Das eisensulfat-haltige Filtrat 104 wird erfindungsgemäß nicht oder nur teilweise in den SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Absorptionsprozeß zurückgeführt, sondern für eine kraftwerkstypische Anwendung außerhalb der SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Entfernungsanlage vorgesehen oder separat aufgearbeitet. Das Filtrat 105 der pH 12-Fällung 93 enthält EDTA entsprechend der verwendeten Konzentration im Waschkreislauf der SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Absorption und wird mit frischem Fe(II)SO<sub>4</sub> 107 in dem Maße versetzt, wie es zur Bildung eines Fe(II)-EDTA-Chelatkomplexes erforderlich ist. Außerdem wird das aus einem Teil-Wasserstrom 109 mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl im Behälter 110 gefällte und mittels Bandfilter oder Zentrifuge 112 erzeugte H<sub>4</sub>EDTA 113 in den Fe-Chelat-Herstellungsbehälter 116 gefördert und daraus gleichfalls Fe(II)-EDTA-Komplexlösung mit einem pH-Wert von 6 - 8 hergestellt und diese in den SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Absorptionsprozeß zurückgeführt.

BAD ORIGINAL

- 19 -

Das Filtrat der H<sub>4</sub>-EDTA-Fällung 114 wird neutralisiert und biologisch gereinigt oder einer Eindampf- oder Sprüh-trockneranlage 115 zugeführt.

Der Teste Rückstand aus dieser Stufe 115 wird bei 300 - 600 Grad C, vorsugsweise 450 - 500 Grad C, thermisch behandelt 116, wonach ein verwertbares Endprodukt 117 anfällt, das zu 95 - 100 % aus Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> besteht.

Die Vorteile dieser Erfindung liegen darin, daß das Fe(II)/Fe(III)-haltige Filtrat der CaSO<sub>3</sub>-Oxidationsstufe einer gesonderten Verwertung zugeführt wird und daß zum Ausgleich dieser Eisenabführung aus dem Absorptionskreislauf das billige Produkt Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O neu hinzugegeben wird. Dadurch wird auf einfache Weise stets eine hohe Fe(II)-Konzentration im Waschwasserkreislauf aufrecht erhalten, und die Dosierung von Natriumdithionit kann weiter reduziert oder völlig eingestellt werden.

In weiterer Ausgestaltung des vorbeschriebenen Verfahrensablaufes wird vorgeschlagen, daß in der Stufe c) anstelle von Luft eine Teilmenge Rauchgas zugesetzt wird, daß dabei SO<sub>2</sub> freigesetzt und Eisen III zu Eisen II reduziert wird und daß das mit SO<sub>2</sub> angereicherte Rauchgas in den Rauchgasstrom zurückgeführt wird.

- 20 -

Mit dem freigesetzten SO<sub>2</sub> im Rauchgasstrom wird ein Gewichtsverhältnis SO<sub>2</sub> zu NOx von 4 zu 1 eingestellt.

Durch den Zusatz von Rauchgas, das vor der Rauchgasentschwefelungsanlage entnommen wird anstelle von Oxidationsluft, entsteht eine reduzierende Phase, so daß das im Waschwasser befindliche Eisen-III zu Eisen-II reduziert wird. Das freigesetzte SO<sub>2</sub> wird über eine nicht weiter dargestellte Leitung aus dem Behälter 100 in die Rauchgasleitung zurückgeführt, so daß über die Zuführung 99 anstelle von Luft nunmehr die Rauchgasmengenzuführung erfolgt, wobei in Abhängigkeit von dieser Rauchgasmenge steuerbar soviel SO<sub>2</sub> freigesetzt wird, daß im Verhältnis von SO<sub>2</sub> zu NOx etwa gewichtsmäßig auf 1 mg NOx / 4 mg SO<sub>2</sub> im Rauchgasstrom der simultanen SO<sub>2</sub>- und NOx-Waschung zugeführt werden.

Hierdurch ist die Gewähr gegeben, daß insbesondere bei Schmelzkarbonatfeuerungen, bei denen das Verhältnis NOx zu SO<sub>2</sub> vielfach bei 1 : 1 liegt, ohne Zugabe von Pyrosulfit durch diese erfindungsgemäße Führung des Rauchgases das Mengenverhältnis von NOx zur SO<sub>2</sub>-Belastung im Rauchgas steuerbar ist.

Vorteilhaft wird in der Stufe a) anstelle von Ca(OH)<sub>2</sub>

BAD ORIGINAL

- 21 -

Kalziumformiat oder ein Gemisch aus Kalziumformiat und Kalziumhydroxid zugesetzt. Auf diese Weise kann die Umsetzungsrate  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{CaSO}_3 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erheblich gesteigert werden und die Teilstrommenge erheblich minimiert werden unter Bildung von Natriumformiat, das wie die Natronlauge  $\text{SO}_2$  absorbiert.

Bei genügend hoher Absenkung des pH-Wertes durch Schwefelsäure-Zugabe wurde gefunden, daß im Bereich von pH kleiner 3 überraschend Eisen-III zu Eisen-II reduziert wird. Durch diese Findung ist die Zugabe von zusätzlichen Reduktionsmitteln zur Wandlung von Eisen-III in Eisen-II fast oder je nach Bedarf von Eisen-II nicht mehr notwendig.

Weiterhin wurde gefunden, daß anstelle von Schwefelsäure andere Mittel zur Absenkung des pH-Wertes auf kleiner 3, vorzugsweise um 1,5, verwendet werden können, wobei die Reduktion von Fe-III zu Fe-II ohne Zugabe sonstiger Reduktionsmittel erfolgt. Es kann jedes Mittel Verwendung finden, das eine Absenkung des pH-Wertes herbeiführen kann.

Zur Optimierung des gesamten Reduktionsprozesses von Fe-III zu Fe-II durch Reduktionsmittelzugabe und intermediärer Reduktion bei niedrigem pH-Wert und damit zur Minimierung

- 22 -

der Investitions- und Betriebskosten wurde gefunden, daß es von Vorteil ist, daß die Stufe c) chargenweise durchgeführt wird, daß der pH-Wert mittels Schwefelsäurezugebung auf 3,5 bis 4,2, vorzugsweise 4, eingestellt wird, daß durch Zugabe eines gasförmigen Oxidationsmittels eine partielle Oxidation des CaSO<sub>3</sub> zu CaSO<sub>4</sub> durchgeführt wird, daß eine weitere Absenkung des pH-Wertes auf 1,5 bis 2,5, vorzugsweise 2,0, durch Oxidation oder Zufuhr von Mineralsäure vorgenommen wird, wobei das nicht oxidierte CaSO<sub>3</sub> unter Bildung von SO<sub>2</sub> zerfällt und eine Reduktion von Fe-III zu Fe-II eintritt. Während der Reduktionsphase wird die Zugabe des gasförmigen Oxidationsmittels abgestellt und stattdessen SO<sub>2</sub> im Kreislauf gepumpt. CaSO<sub>3</sub> oxidiert zu 10 bis 90 %, vorzugsweise zu 50 %, wobei der Rest für eine Zersetzung unter SO<sub>2</sub>-Bildung zur Verfügung steht. Die partielle Oxidation und Zersetzung des CaSO<sub>3</sub> wird durch den pH-Wert gesteuert, wobei die Reaktionen in einem einzelnen Behälter oder in einer Behälterkaskade ablaufen. Als gasförmiges Oxidationsmittel wird Luft, mit Sauerstoff angereicherte Luft oder Sauerstoff verwendet. Das SO<sub>2</sub> wird im Kreislauf geführt und anschließend in den Rauchgasstrom vor der zweiten Stufe der Rauchgaswäsche eingeschleust. Das in dieser Stufe anfallende SO<sub>2</sub> und/oder SO<sub>2</sub>-haltiges Rauchgas wird im Kreislauf geführt. Das SO<sub>2</sub>-haltige Rauchgas wird vor und/oder nach dem Luft-

- 23 -

vorwärmer aus dem Rauchgasstrom entnommen. Das Verhältnis CaSO<sub>3</sub> oxidiert zu CaSO<sub>4</sub> zersetzt wird in Abhängigkeit von einem vorgegebenen Wert für die Fe-III zu Fe-II Reduktion gesteuert. Die Stufe c) (Anspruch 12) wird bei 10 - 80 Grad C, vorzugsweise bei 50 Grad C, durchgeführt. Die Temperaturregelung erfolgt durch eine entsprechend gewählte Rauchgasentnahme nach Anspruch 28.

Der vorstehend beschriebene Verfahrensablauf ist an Hand der Figur 7 näher erläutert.

Ein Teilstrom 121 des Waschkreislaufs der SO<sub>2</sub>- und NOx-Entfernung wird mit Ca(OH)<sub>2</sub> bei pH 12 - pH 13 in einem Behälter 122 so gefällt, daß das gesamte Eisen als Hydroxid und Sulfit und Sulfat teilweise als CaSO<sub>3</sub> und CaSO<sub>4</sub> gefällt wird. Nach Filtration gelangt der Feststoff 123 in einen Reaktionsbehälter 124, wo durch Zugabe einer Mineralsäure 125, vorzugsweise Schwefelsäure, der pH-Wert von 3,3 bis 4,2, vorzugsweise 4,0, eingestellt wird, und durch Eindüsen von Luft oder Sauerstoff 126 das CaSO<sub>3</sub> partiell, vorzugsweise zu 50 %, zu CaSO<sub>4</sub> umgewandelt wird.

Da mit dieser Oxidation eine weitere Absenkung des pH-Wertes auf 1,5 - 2,5 verbunden ist, wird bei Erreichen eines pH-Wertes von 2,5 die Oxidationsluft abgestellt und

- 24 -

somit erreicht, daß die gebildete Säure allein oder darüber hinaus zugegebene Säure infolge der Zersetzung von CaSO<sub>3</sub> SO<sub>2</sub> freisetzt, das in status nascendi besonders effektiv die Reduktion von Fe-III zu Fe-II bewirkt.

Zur weiteren Verbesserung der Reduktion wird freigesetztes SO<sub>2</sub> mittels eines Kreislaufgebläses 127 erneut in den Reaktionsbehälter gebracht und danach dem Rauchgas vor der SO<sub>2</sub>- und NOx-Entfernungsstufe über Leitung 128 zugefügt. Des Weiteren kann dieser SO<sub>2</sub>-Kreislauf so überlagert werden oder ersetzt werden, indem SO<sub>2</sub>-haltiges Rauchgas vor der SO<sub>2</sub>- und NOx-Entfernungsstufe über Leitung 129 entnommen und durch den Reaktionsbehälter 124 geleitet wird, daß dieses enthaltene SO<sub>2</sub> zur Reduktion von Fe-III zu Fe-II beiträgt und die Absenkung des SO<sub>2</sub>-Partialdruckes in der Gasphase des Reaktionsbehälters bewirkt, so daß die SO<sub>2</sub>-Freisetzung aus CaSO<sub>3</sub> begünstigt ist. Die Entnahme des Rauchgases erfolgt wahlweise vor oder nach dem Luve.

Der Vorteil dieser Prozeßführung liegt darin, daß für die Reduktion von Fe-III zu Fe-II nur eine Teilmenge von CaSO<sub>3</sub>, vorzugsweise 50 %, mit Mineralsäure unter Freisetzung von SO<sub>2</sub> bei Umgebungstemperatur oder vorzugsweise auf bis zu 50 Grad C erwärmt, zersetzt wird, während das nicht zersetzte CaSO<sub>4</sub>

- 25 -

mit Luft oder Sauerstoff direkt zu  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oxidiert wird, und somit die Zugabe von Mineralsäure reduziert ist.

Zur Optimierung der vorstehend beschriebenen Prozeßstufen wurde gefunden, daß die Fällung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  besonders effektiv dadurch erfolgt, daß das  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in fester Form besonders intensiv verrührt wird oder als Suspension mit Frischwasser und/oder Waschwasser des Absorptionskreislaufes zudosiert wird.

Des weiteren wurde gefunden, daß die Fällung von  $\text{CaSO}_3$  begrenzt und die Fällung von  $\text{CaSO}_4$  erhöht werden kann, wenn im Waschkreislauf eine  $\text{SO}_3$ -Konzentration von 5 - 15 g/l und eine  $\text{SO}_4$ -Konzentration von 30 - 30 g/l eingestellt wird. Des weiteren führt eine Zuführung von  $\text{CO}_2$ -haltigem Rauchgas und/oder reinem  $\text{CO}_2$  zu einer Absenkung des pH-Wertes infolge  $\text{HCO}_3^-$ -Bildung und die damit verringerte  $\text{OH}^-$ -Konzentration bewirkt eine Verbesserung des Reaktionsablaufes im Sinne einer erhöhten Fällrate insbesondere an  $\text{CaSO}_4$ .

Auf diese Weise gelingt es, das Ziel dieser Fällstufe - relativ geringe Fällung an  $\text{Ca SO}_3$  nur in dem Maße, wie es für die nachfolgende Fe-III-Reduktion erforderlich ist und relativ hohe Fällung von  $\text{CaSO}_4$  - technisch und ökonomisch attraktiv

- 26 -

zu erreichen, da außerdem infolge des geringeren Anteiles von CaSO<sub>3</sub> gegenüber CaSO<sub>4</sub> und Fe(OH)<sub>3</sub> eine bessere Filtration der Suspension möglich ist.

Erfahrungsgemäß enthält das bei der Waschwasserbehandlung gebildete CaSO<sub>4</sub> Spuren von Eisenoxid und ggf. anderen Spurenverunreinigungen, so daß der Weißheitsgrad des CaSO<sub>4</sub> beeinträchtigt sein kann.

Diese Erscheinung tritt besonders dann auf, wenn die erforderlichen Schritte der Waschwasseraufbereitung nicht vorschriftsmäßig durchgeführt werden.

Es ergibt sich, daß ein Überschuss an EDTA im Waschkreislauf dazu führt, daß Eisen oder andere kationische Spurenverunreinigungen komplex gebunden werden und so der Weißheitsgrad des CaSO<sub>4</sub> sichergestellt werden kann.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung wird vorgeschlagen, daß dem Teilstrom der Waschflüssigkeit ein kurzlebiges Dispergiermittel auf Polykarbonsäurebasis zugegeben wird, durch das die Ausfällung von CaSO<sub>3</sub> und CaSO<sub>4</sub> sowie Eisen-II- und Eisen-III-Hydroxiden verbessert wird, ohne die nachfolgenden Reaktionen der Waschwasseraufbereitung zu stören.

Das saure Abwasser der EDTA-Fällung nach Stufe g) wird

- 27 -

aufbereitet, indem stark angesäuerte Lösungen von Diathonaten und Salzen der Sulfinsäure, wie  $\text{HON}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ ,  $\text{NH}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ ,  $\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_3$ , bei erhöhter Temperatur und ggf. erhöhtem Druck zersetzt und in Sulfat und Sulfit umgewandelt werden. Das freigesetzte  $\text{SO}_2$  wird als reduzierendes Agens für  $\text{NO}_x$  im Rauchgasstrom ausgenutzt. Durch Alkalisieren, Erhitzen und partielles Abdestillieren wird Ammoniak aus der Lösung entfernt. Das Ammoniak wird zu einer 25%igen Lösung aufkonzentriert. Weiterhin wird das Ammoniak mittels Schwefelsäure zu Ammonsulfat verarbeitet. Ein Teilstrom der Natriumsulfat enthaltenden Lösung wird in die Stufe c) (Anspruch 12) zurückgeführt und der andere Teilstrom wird in den Sumpf der ersten Stufe der Rauchgaswäsche eingebracht, wo infolge einer Reaktion zwischen dem  $\text{CaCl}_2$  des Waschwassers der ersten Stufe und dem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  des in den Sumpf eingebrachten Teilstroms in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaCl}$  erzeugt werden.

Der vorstehend beschriebene Verfahrensablauf ist an Hand der Figur 8 näher erläutert.

Vorab wird noch darauf hingewiesen, daß in weiterer Ausgestaltung des Verfahrensablaufes nach Figur 6 dem Waschwaserteilstrom 91 ein kurzlebiges Dispergiermittel auf Polycarbonsäurebasis zugegeben werden kann, um die Absetzung

- 28 -

von  $\text{CaSO}_3 \times 1/2\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  - und Fe-II/Fe-III-Hydroxid-Feststoffen zu erhöhen, ohne die nachträglich geschalteten Reaktionen zur Waschwasseraufbereitung zu stören. Das saure Filtrat aus der EDTA-Fällung 114 wird in einer Eindampf- oder Sprühtrockner-Anlage 115 behandelt, wodurch ein Feststoff entsteht, der nach weiterer thermischer Behandlung 116 zu einem reinen Endprodukt 117, bestehend aus 95 % - 100 % Natriumsulfat, aufgearbeitet wird.

Bei dem Verfahrensablauf nach Figur 8 wird für das Abwasser aus dem Vorratsbehälter 132 eine Aufschlußanlage 141 anstelle einer Eindampfanlage über Wärmetauscher 137, Durchlauferhitzer 152, Kreislauf- und Führungsleitungen 134, 135, 136, 138, 139, 140 sowie Schadstoffrückführungsleitungen 142 zum Rohgas geschaltet zur Umwandlung von Dithionaten und Salzen der Sulfinsäure, wie z.B.  $\text{Na}_2(\text{SO}_3\text{Na})_2$ ,  $\text{Na}(\text{SO}_3\text{Na})_3$  in Sulfat und Sulfit dadurch ermöglicht, daß stark angesäuerte Lösungen solcher Salze, ohne oder mit Anwendung von Druck, eine gewisse Zeit erhitzt werden über Wärmetauscher 137 und 152 und sich dabei zersetzen.

Das dabei ggf. mit den Brüden entweichende  $\text{SO}_2$  über Leitung 142 ist wieder verwertbar, z.B. als reduzierendes Agens für NO. Durch Alkalisieren, Erhitzen und partielles Abdestillieren

- 29 -

Über die Leitung 143 läßt sich auch NH<sub>3</sub> aus der Lösung entfernen durch NaOH-Zugabe 144 im Stripper 145 und Dampf-Zugabe 146 und als handelsübliche wässrige Lösung 25 % über die Leitung 148 konzentrieren oder über ein Reaktionsgefäß 149 mittels Schwefelsäure als Ammonsulfat 151 gewinnen, wobei dann vom Abwasser, um die N + S-Salze verringert, ein Teilstrom 153 zur alkalischen Fällstufe 133 zurückgeführt wird und der Rest dem Sumpf der Vorwäscherei zugeführt wird, wobei sich das Natriumsulfat des Wassers aus der Aufschlußanlage mit den CaCl<sub>2</sub>-Mengen des Wassers aus dem Vorwäscherei umsetzt und Kalziumsulfatdihydrat und Natriumchlorid gebildet wird.



Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung wird vorschlagen, daß das saure Abwasser der EDTA-Fällung nach Stufe g) unter Bildung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingedampft oder sprühgetrocknet wird, daß das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Bildung von NaOH und CaSO<sub>4</sub> in die zweite Stufe der Rauchgaswäsche zurückgeführt wird und daß das Restprodukt der Eindampfung bzw. Sprühgetrocknung thermisch nachbehandelt wird, wobei die anfallenden gasförmigen Produkte in den Rauchgasstrom eingeschleust und das anfallende restliche Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in die zweite Stufe der Rauchgaswäsche zurückgeführt wird.

- 30 -

Der vorstehend beschriebene Verfahrensablauf ist an Hand der Figur 9 näher erläutert.

Das saure Filtrat 161 aus der EDTA-Fällstufe wird direkt oder nach Neutralisation in einer Eindampf- oder Sprüh-trocknereinrichtung 162 stufenweise so eingedampft, daß reines Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 163 entsteht und ein Rückstand 164 aus Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verbleibt, der Reste organischer Substanzen und S-N-Verbindungen enthält.

Das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird zum Waschprozeß 168 direkt zurückgeführt und mittels Ca(OH)<sub>2</sub> in einer Fällstufe CaSO<sub>4</sub> und NaOH gebildet. Der Rückstand 164 der Eindampfung wird bei 300 - 600 Grad C, vorgezugsweise 450 - 550 Grad C, thermisch 165 nachbehandelt, wobei organisches Material und S-N-Verbindungen gasförmig als CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> entweichen und in den Rauchgasweg 169 geführt werden. Das zurückbleibende Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 166 wird gemeinsam mit dem reinen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 163 aus der Eindampfung in den Waschprozeß zurückgeführt. Die gasförmigen Verbindungen werden dem heißen Rauchgas im Kessel oder dem teilweise abgekühlten Rauchgas vor der SO<sub>2</sub>-Wäsche zugegeben, wodurch das SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> zu CaSO<sub>4</sub> gebunden werden.

Die Vorteile dieser Erfindung liegen darin, daß vom

BAD ORIGINAL

- 31 -

Simultan-SO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>-Waschverfahren kein Abwasser in den Verflüster abgegeben wird und alle salzartigen Komponenten des Abwassers aus der H<sub>4</sub>EDTA-Fällung zu verwertbaren Produkten innerhalb des Gesamtprozesses eingesetzt werden.

Die Deponie von Produkten entfällt somit.

Eine Reduzierung von NO<sub>x</sub>-Belastungen in Rauchgasen kann elektrochemisch so vorgenommen werden, daß der Waschflüssigkeit Salze zugeführt werden, die mit Stickstoffmonoxid Komplexe wie Eisennitrosylkomplexe bilden, welche unter Beimischung von Ameisensäure zu Ausfällerverhinderungen von Eisen-III-Hydroxid an einer potentiostatisch geschalteten Kathode zu Elementarstickstoff und Wasser reduziert werden.

Um das Ausfällen und die Reduzierung von Eisen-II zu verhindern wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, Weinsäure und/oder Zitronensäure in der Waschflüssigkeit während der NO<sub>x</sub>-Reduzierung zu nutzen. Dies zeigt gegenüber der Verwendung von Ameisensäure wesentliche Vorteile bezüglich der Komplexerhaltung des Redoxpotentials.

Es ist gefunden worden, daß z.B. bei 600 mg NO<sub>x</sub> zur Reduzierung auf 200 mg NO<sub>x</sub>, vorzugsweise 1,5 - 2 g/l Wein-

- 32 -

säure und/oder Zitronensäure Anwendung finden.

Bei höheren NOx-Werten, z.B. bei 1000 - 2000 mg, ist je nach NOx-Anstieg im Rohgas dem Waschwasser entsprechend mehr Zitronensäure und/oder Weinsäure zuzusetzen, vorzugsweise zwischen 2 - 5 g/l.

Um NOx-Abscheidungen hinter bereits installierten Rauchgaswäschnern zur SO<sub>2</sub>-Abscheidung durchführen zu können wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, nicht eine besondere Stufe in Form eines Wäschers hinter einer bereits installierten SO<sub>2</sub>-Waschung anzusetzen, sondern bereits installierte sog. Reingaskanalführungen als Wäschere zu benutzen, wobei diese Kanäle in horizontaler oder vertikaler Ausführung Anwendung finden können. Somit werden die sog. Roh- und/oder Reingaskanäle als Waschrohre genutzt, in die Tropfenfänger eingesetzt werden. Das aus den Tropfenfängern abgeleitete Wasser wird einer Filteranlage zugeführt und in dieser von Feststoffen getrennt. Aus dieser wird das Wasser einer Elektrolyse und von dieser mit entsprechend ausgerüstetem Redox-Potential einem Regenerationsbehälter zugeführt. Im Regenerationsbehälter wird eine entsprechende Verweilzeit vorgesehen, die abhängig von dem notwendigen Auswaschgrad vorgegeben ist, wobei das Redox-Potential negativ bezogen auf Calomel mit 3-molarer KCl-Lösung zu sehen ist und vom

BAD ORIGINAL

- 33 -

Sauerstoffanteil des Rauchgases in der Reduktionsphase nicht negativ beeinflußt wird. Die Waschstrecke wird über eine Pumpe über Waschwasserdüsen mit der entsprechenden Waschflüssigkeit aus dem Redox-Behälter bedüst. Aus dem Waschsystem wird der SO<sub>2</sub>-Waschung eine vorgegebene Teilwassermenge der Elektrolyse überführt. Die Waschflüssigkeit wird zur Eliminierung der sauren Tropfen aus dem vorgeschalteten Waschsystem neutral bis alkalisch gefahren. Die Reduktion findet im Redox-Behälter statt und wird ohne Beeinflussung von Sauerstoff aus dem Rauchgas durchgeführt.

Der vorstehend beschriebene Verfahrensablauf ist an Hand der Figur 10 näher erläutert.

Es ist bezeichnet mit 171 das Rohgas, das von einem Wässcher kommt oder aber von einem NOx-Erzeuger, mit 172 der Rohgaskanal der als gleichzeitiges Waschrohr ausgebildet ist, mit 173 das eingeführte Waschwasser, mit 174 der Tropfenabscheider, der im Rohgaskanal angeordnet ist, mit 175 die Elektrolyse, die das Waschwasser aus dem Waschrohr und dem Tropfenzünger aufnimmt, wobei das Waschwasser vorher über einen Filter 179 geleitet wird, so daß es über eine Pumpe 180 zur Tropfenabscheidung 174 benutzt werden kann.

Selbstverständlich kann das Wasser auch von der Pumpe 176

BAD ORIGINAL

- 34 -

abgenommen werden, je nach Redox-Potential, das zur Spülung des Tropfenabscheiders und zur Waschung der Gase für notwendig erachtet wird.

Mit 176 ist eine Pumpe dargestellt, die erfindungsgemäß das in der Elektrolyse vorbehandelte Wasser mit einem Minus-Potential gegenüber Calomel in 3-molarer Lösung dem Regenerationsbehälter 177 mit gewünschter Verweilzeit zupumpt, und hier wird nach der Regeneration von Eisen-III zu Eisen-II über die Pumpe 178 in Waschwasserdüsen 173 praktisch im Kreislaufverfahren die Waschflüssigkeit zur NOx-Waschung aufgegeben.

Die Düsenebenen können je nach Größe des Systems mehrstufig und mehrdüsig ausgebildet sein - und Tropfenfänger und dergleichen als Strömungsgleichrichter oder Kontaktbauteile ausgebildet sein.

Die Erfindung liegt darin begründet, daß das Waschwasser, das mit EDTA in der Elektrolyse oder einem der Elektrolyse vorgesetzten Behälter gemischt wird, nach der Elektrolyse einem Regenerationsbehälter zur Eisen-II-Bildung zugeführt wird, und erst dann, nach der Regeneration, nach einer bestimmten Verweilzeit, je nach Größe der Anlage und der Waschwassermenge, über die Pumpe 178 dem Waschsystem ins-

BAD ORIGINAL

- 35 -

gesamt zugeführt wird.

Es kann auch die Elektrolyse im Bypass zum Regenerationsbehälter 177 geführt werden.

Ein weiterer erfindungsgemäßer Gedanke wird darin gesehen, daß aus dem Waschprozeß 181 z.B. zur SO<sub>2</sub>-Waschung ein Teil des Waschwassers als Abwasser abgegeben werden muß, der Elektrolyse 175 übergeben wird und hier elektrolytisch zersetzt wird. Dabei entstehen Wasserstoff, Sauerstoff, Chlorgas, Salpetersäure und Schwefelsäure sowie kathodisch und/oder anodisch abgeschiedene Kristalle.

Diese Stoffe können, je nach Mengenanfall, gewonnen und einer weiteren Verarbeitung zugeführt werden.

Es ist somit gesichert, daß die sonst hinter der Rauchgasentschwefelung anfallenden sauren Tropfen insbesondere im Kaminen und auch nach dem Auswurf über Kamine und/oder Kühltürme keine Schäden verursachen können.

Durch diese Nachschaltung einer NOx-Waschung in erfindungsgemäßer pH-Wert-Steuerung, neutral bis alkalisch, werden die scharfen Säuretropfen eliminiert.

- 36 -

Weiterhin ist in der Führung des Waschwassers der reduktive Teil sauerstoffarm eingebunden, d.h. die Reduktion wird nicht durch Sauerstoff aus dem Gas negativ beeinflußt.

## P a t e n t a n s p r ü c h e .

## Anspruch 1:

Verfahren zur Abscheidung von HCl, SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> aus den Rauchgasen von mit fossilen Brennstoffen befeuerten Kesseln von Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen od.dgl., dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Stufe HCl und weitgehend auch SO<sub>2</sub> und in einer zweiten Stufe NO<sub>x</sub> und das restliche SO<sub>2</sub> ausgewaschen werden, daß die Waschflüssigkeit der ersten Stufe Kalkstein oder Kalkhydrat sowie eine die Oxidation von CaSO<sub>3</sub> zu CaSO<sub>4</sub> nicht hindernde Karbonsäure enthält, und die Waschflüssigkeit der zweiten Stufe Natriumlauge, Soda und/oder Na<sub>2</sub>S sowie eine die Oxidation von CaSO<sub>3</sub> zu CaSO<sub>4</sub> hemmende Karbonsäure und schließlich noch Natrium-dithionit, Natriumsulfit und/oder Pyrosulfit enthält.

## Anspruch 2:

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe vorzugsweise Ameisensäure verwendet wird.

- 38 -

Anspruch 3:

Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Stufe vorzugsweise Weinsäure verwendet wird.

Anspruch 4:

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß das Abwasser aus dem SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>Ox-Wäscher (2) einer Oxidationsstufe (13) übergeben wird, in der durch Zugabe von Luft oder Sauerstoff eine Oxidation erzeugt wird, die bei (16) über einen Filter (15) nassen Gips bei einer Restfeuchte von ca. 10 % ausschleust, und das aus dem Gips herausfiltrierte Wasser (18) als Filtratrücklauf dem Wäscher (2) zugeführt wird, wobei die Waschwassermenge nur Spülung des Gipses einer Eisenfällstufe (17) übergeleitet wird, in der durch pH-Wert-Anhebung eine Eisenfällung von Eisenhydroxid (19) eingeleitet wird, und das aus der Eisenfällstufe überschüssige Wasser einer EDTA-Fällstufe (20) übergeben wird, in der durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - mit (21) bezeichnet - das EDTA in den Prozeß zurückgeführt werden kann und das geklärte Wasser (24) in einer Biologie (25) überleitend umweltneutral dann zur Verfügung steht oder aber als Anmischwasser für

- 39 -

das Anmischen von Kalkstein und/oder Kalihydrat in der Waschstufe (1) oder (2) Anwendung finden kann.

**Anspruch 5:**

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Natriumsulfatkonzentration im Waschwasser der zweiten Stufe nahe der Sättigung, mindestens aber um 200 g/l eingestellt ist.

**Anspruch 6:**

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Natriumsulfatkonzentration im Waschwasser der zweiten Stufe bei einem Sauerstoffgehalt im Rauchgas von 5 bis 8 % proportional zum NOx-Gehalt im Rauchgas zwischen 500 und 2000 mg/m<sup>3</sup> mit 30 bis 130 g/l eingestellt wird.

**Anspruch 7:**

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit der Rauchgase im Wäscher der zweiten Stufe mindestens 10 sec. beträgt und daß ein Verhältnis Waschflüssigkeit zu Rauchgas von 3 bis 5 l/m<sup>3</sup> eingehalten wird.

- 40 -

Anspruch 8:

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß das Wäscher-Volumen zumindest 50 % durch Füllkörper ausgefüllt ist.

Anspruch 9:

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß der Waschflüssigkeit der zweiten Stufe Kohlendioxid zugegeben wird.

Anspruch 10:

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teilstrom der Waschflüssigkeit aus der zweiten Stufe wie folgt kontinuierlich regeneriert wird:

- a) Zugabe von Ca(OH)<sub>2</sub> und Umwandlung von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in CaSO<sub>3</sub> und CaSO<sub>4</sub>,
- b) Abtrennen eines CaSO<sub>3</sub>/CaSO<sub>4</sub>-Gemisches und Rückführung des Abwassers in die zweite Stufe der Rauchgaswäsche,
- c) Zugabe von Sauerstoff und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Wasch-

BÄD ORIGINAL

- 41 -

Flüssigkeit der ersten Stufe der Rauchgaswäsche zum CaSO<sub>3</sub>/CaSO<sub>4</sub>-Gemisch und Oxidation des CaSO<sub>3</sub>-Anteils zu CaSO<sub>4</sub> bei abgesenktem pH-Wert,

- d) Abtrennen des CaSO<sub>4</sub> und Rückführung des Abwassers in die zweite Stufe der Rauchgaswäsche,
- e) Spülen des CaSO<sub>4</sub> mit frischem Wasser und Abtrennen des CaSO<sub>4</sub>
- f) Anheben des pH-Wertes im Spülwasser, Ausfällen und Abtrennen von Eisenhydroxid,
- g) Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum Spülwasser, Ausfällen und Abtrennen von EDTA,
- h) Rückführung des Spülwassers in die erste Stufe der Rauchgaswäsche.

Anspruch 11:

Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Spülwasser der Stufe g) einer gesonderten Aufbereitung zugeführt wird.

Anspruch 12:

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teilstrom der Waschflüssigkeit aus der zweiten Stufe wie folgt kontinuierlich regeneriert wird:

- 42 -

- a) Zugabe von Ca(OH)<sub>2</sub> mit Einstellung des pH-Wertes auf 11 bis 12, Ausfällen von Eisen II- und Eisen III-Hydroxid sowie Umwandlung von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in CaSO<sub>3</sub> und CaSO<sub>4</sub>,
- b) Abtrennen der ausgefällten Feststoffe,
- c) Spülen der Feststoffe mit frischem Wasser und Verdünnung auf 50 % Feststoffanteil sowie Einstellung des pH-Wertes auf etwa 4 durch Zugabe von Schwefelsäure und Oxidation des CaSO<sub>3</sub> zu CaSO<sub>4</sub> durch Zugabe von Luft,
- d) Einstellung des pH-Wertes auf 0,8 bis 1,5 durch weitere Zugabe von Schwefelsäure und Auflösung des mit den Ca-Verbindungen ausgefällten Eisen III-Hydroxids zu Eisen II-Sulfat,
- e) Abtrennen des CaSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O als Nebenprodukt der Rauchgaswäsche,
- f) Einstellung eines pH-Wertes von 0,5 bis 1 in einem Teilstrom der in Stufe b) anfallenden Flüssigkeit durch Zugabe von Salzsäure und Ausfällen von EDTA,
- g) Abtrennen von EDTA und gesonderte Aufbereitung der Flüssigkeit,
- h) Zusammenführen des zweiten Teilstromes aus der Stufe b), des Abwassers der Stufe e), des EDTA der Stufe g) und Einstellen eines pH-Wertes von etwa 6,5, Reduktion des Eisen III-Chelats zu

- 43 -

Eisen II-Chelat durch Zugabe von Natriumdithionid  
zur Herstellung einer regenerierten Waschlösung  
für die zweite Stufe der Rauchgaswäsche.

Anspruch 13:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Flüssigkeit der Stufe g) biologisch aufbereitet wird.

Anspruch 14:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Flüssigkeit der Stufe g) thermisch aufbereitet  
wird, wobei Natriumsulfat als Produkt anfällt.

Anspruch 15:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß  
dem zweiten Teilstrom der Flüssigkeit aus Stufe b)  
Eisen II-Sulfat und das EDTA der Stufe g) zugesetzt  
und bei einem pH-Wert von 6 bis 8 eine äquimolare  
Fe(II)-Chelat-Lösung erzeugt wird, die als frische  
Waschlösung der zweiten Stufe der Rauchgaswäsche  
zugeführt wird.

- 44 -

Anspruch 16:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß in der Stufe c) anstelle von Luft eine Teilmenge Rauchgas zugesetzt wird, daß dabei SO<sub>2</sub> freigesetzt und Eisen III zu Eisen II reduziert wird und daß das mit SO<sub>2</sub> angereicherte Rauchgas in den Rauchgasstrom zurückgeführt wird.

Anspruch 17:

Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß mit dem freigesetzten SO<sub>2</sub> im Rauchgasstrom ein Gewichtsverhältnis SO<sub>2</sub> zu NO<sub>x</sub> von 4 zu 1 eingestellt wird.

Anspruch 18:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß in der Stufe a) anstelle von Ca(OH)<sub>2</sub> Kalziumformiat oder ein Gemisch aus Kalziumformiat und Kalziumhydroxid zugesetzt wird.

Anspruch 19:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert in der Stufe c) durch Zugabe von Schwefelsäure

- 45 -

auf kleiner 3, vorzugsweise um 1,5, eingestellt und daß gleichzeitig FeIII zu FeII reduziert wird.

Anspruch 20:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle von Schwefelsäure andere Mittel zur Absenkung des pH-Wertes auf kleiner 3, vorzugsweise um 1,5, verwendet werden und daß die Reduktion von FeIII zu FeII ohne Zugabe sonstiger Reduktionsmittel erfolgt.

Anspruch 21:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe c) chargenweise durchgeführt wird, daß der pH-Wert mittels Schwefelsäurezugabe auf 3,5 bis 4,2, vorzugsweise 4, eingestellt wird, daß durch Zugabe eines gasförmigen Oxidationsmittels eine partielle Oxidation des CaSO<sub>3</sub> zu CaSO<sub>4</sub> durchgeführt wird, daß eine weitere Absenkung des pH-Wertes auf 1,5 bis 2,5, vorzugsweise 2, durch Oxidation oder Zufuhr von Mineralsäure vorgenommen wird, wobei das nicht oxidierte CaSO<sub>3</sub> unter Bildung von SO<sub>2</sub> zerfällt und eine Reduktion von FeIII zu FeII eintritt.

- 46 -

Anspruch 22:

Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß während der Reduktionsphase die Zugabe des gasförmigen Oxidationsmittels abgestellt und stattdessen SO<sub>2</sub> im Kreislauf gepumpt wird.

Anspruch 23:

Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß CaSO<sub>3</sub> zu 10 bis 90 %, vorzugsweise zu 50 %, oxidiert und der Rest für eine Zersetzung unter SO<sub>2</sub>-Bildung zur Verfügung steht.

Anspruch 24:

Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die partielle Oxidation und Zersetzung des CaSO<sub>3</sub> durch den pH-Wert gesteuert wird und daß die Reaktionen in einem einzelnen Behälter oder in einer Behälterkaskade ablaufen.

Anspruch 25:

Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß als gasförmiges Oxidationsmittel Luft, mit Sauerstoff angereicherte Luft oder Sauerstoff verwendet wird.

BAD ORIGINAL

- 47 -

Anspruch 26:

Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das SO<sub>2</sub> im Kreislauf geführt und anschließend in den Rauchgasstrom vor der zweiten Stufe der Rauchgaswäsche eingeschleust wird.

Anspruch 27.

Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das in dieser Stufe anfallende SO<sub>2</sub> und/oder SO<sub>2</sub>-haltige Rauchgas im Kreislauf geführt wird.

Anspruch 28:

Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß das SO<sub>2</sub>-haltige Rauchgas vor und/oder nach dem Luftvorwärmern aus dem Rauchgasstrom entnommen wird.

Anspruch 29:

Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis CaSO<sub>3</sub> oxidiert zu CaSO<sub>3</sub> zersetzt in Abhängigkeit von einem vorgegebenen Wert für die FeIII zu FeII Reduktion gesteuert wird.

BAD ORIGINAL

- 48 -

**Anspruch 30:**

Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe c) (Anspruch 12) bei 10 bis 80 Grad C, vorzugsweise bei 50 Grad C, durchgeführt wird und daß die Temperaturregelung durch entsprechend gewählte Rauchgasentnahme nach Anspruch 28 erfolgt.

**Anspruch 31:**

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß in der Waschflüssigkeit für die zweite Stufe der Rauchgaswäsche eine Sulfitkonzentration von 5 bis 15 g/l und eine Sulfatkonzentration von 30 bis 80 g/l eingestellt wird und daß in einem Teilstrom der Waschflüssigkeit durch Zugabe von Ca(OH)<sub>2</sub> eine Ausfällung von CaSO<sub>3</sub> und CaSO<sub>4</sub> herbeigeführt wird.

**Anspruch 32:**

Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß während des Fällvorganges Rauchgas und/oder CO<sub>2</sub> eingeleitet wird.

- 49 -

Anspruch 33:

Verfahren nach Anspruch 31 oder 32, dadurch gekennzeichnet, daß Ca(OH)<sub>2</sub> in fester Form oder als Suspension in Frischwasser und/oder Waschflüssigkeit der zweiten Stufe der Rauchgaswäsche zugegeben wird.

Anspruch 34:

Verfahren nach Anspruch 31 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß entweder der gesamten Waschflüssigkeit der zweiten Stufe der Rauchgaswäsche oder aber nur dem Teilstrom EDTA oder NTA zugegeben wird.

Anspruch 35:

Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe an DDM oder NTA größer ist als für eine 1 zu 1 molare Fe/Chelat-Bildung erforderlich ist.

Anspruch 36:

Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich noch an anderer Stelle der Waschwasseraufbereitung EDTA oder NTA zugesetzt wird.

- 50 -

Anspruch 37:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß dem Teilstrom der Waschflüssigkeit ein kurzlebiges Dispergiermittel auf Polykarbonsäurebasis zugegeben wird, durch das die Ausfällung von CaSO<sub>3</sub> und CaSO<sub>4</sub> sowie Eisen II- und Eisen III-Hydroxiden verbessert wird, ohne die nachfolgenden Reaktionen der Waschwasseraufbereitung zu stören.

Anspruch 38:

Verfahren nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß das saure Abwasser der EDTA-Fällung nach Stufe g) aufbereitet wird, indem stark angesäuerte Lösungen von Diathonaten und Salzen der Sulfonsäure wie HO(NSO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub>, NH(NSO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub>, U(NSO<sub>3</sub>Na)<sub>3</sub> bei erhöhter Temperatur und ggf. erhöhtem Druck zersetzt und in Sulfat und Sulfit umgewandelt werden.

Anspruch 39:

Verfahren nach Anspruch 37 oder 38, dadurch gekennzeichnet, daß das freigesetzte SO<sub>2</sub> als reduzierendes Agens für NO<sub>x</sub> im Rauchgasstrom ausgenutzt wird.

Anspruch 40:

Verfahren nach Anspruch 37 oder einem der vorhergehenden,

BAD ORIGINAL

- 51 -

dadurch gekennzeichnet, daß durch Alkalisieren, Erhitzen und partielles Abdestillieren Ammoniak aus der Lösung entfernt wird.

Anspruch 41:

Verfahren nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniak zu einer 25%igen Lösung aufkonzentriert wird.

Anspruch 42:

Verfahren nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniak mittels Schwefelsäure zu Ammonsulfat verarbeitet wird.

Anspruch 43:

Verfahren nach Anspruch 37 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teilstrom der Natriumsulfat enthaltenden Lösung in die Stufe c) (Anspruch 12) zurückgeführt und der andere Teilstrom in den Sumpf der ersten Stufe der Rauchgaswäsche eingebracht wird, wo infolge einer Reaktion zwischen dem CaCl<sub>2</sub> des Waschwassers der ersten Stufe und dem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> des in den Sumpf eingebrachten Teilstroms in Gegenwart von H<sub>2</sub>O CaSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O und NaCl erzeugt werden.

- 52 -

Anspruch 44:

Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das saure Abwasser der EDTA-Fällung nach Stufe g) unter Bildung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingedampft oder sprühgetrocknet wird, daß das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Bildung von NaOH und CaSO<sub>4</sub> in die zweite Stufe der Rauchgaswäsche zurückgeführt wird und daß das Restprodukt der Eindampfung bzw. Sprühtrocknung thermisch nachbehandelt wird, wobei die anfallenden gasförmigen Produkte in den Rauchgasstrom eingeschleust und das anfallende restliche Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in die zweite Stufe der Rauchgaswäsche zurückgeführt wird.

Anspruch 45:

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, zur elektrochemischen Reduzierung von NOx-Belastungen im Rauchgas, dadurch gekennzeichnet, daß der Waschflüssigkeit Weinsäure und/oder Zitronensäure zugesetzt wird.

Anspruch 46:

Verfahren nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz der Säure vorzugsweise je nach NOx-Belastung von z.B. 600 - 2000 mg zwischen 2 bis 4 g/l vorgenommen

BAD ORIGINAL

- 53 -

wird.

Anspruch 47:

Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, daß die sogenannten Roh- und/oder Reingaskanäle (172) als Waschrohre genutzt werden, in die Tropfenfänger (174) eingesetzt werden, und das aus den Tropfenfängern (174) abgeleitete Wasser einer Filteranlage (179) zugeführt wird, hier, von Feststoffen getrennt, einer Elektrolyse (175) und von dieser mit entsprechend ausgerüstetem Redox-Potential einem Regenerationsbehälter (177) zugeführt wird, im Regenerationsbehälter (177) ist eine entsprechende Verweilzeit vorgegeben, die abhängig von dem notwendigen Auswaschgrad vorgegeben ist, wobei das Redox-Potential negativ bezogen auf Calomel mit 3-molarer KOH-Lösung zu sehen ist und vom Sauerstoffanteil des Rauchgases in der Reduktionsphase nicht negativ beeinflußt wird, wobei die Waschstrecke über eine Pumpe (178) über Waschwasserdüsen (173) mit der entsprechenden Waschlösigkeit aus dem Redox-Behälter (177) bedüst wird.

Anspruch 48:

Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Waschsystem (181) der SO<sub>2</sub>-Waschung eine vorgegebene

- 54 -

Teilwassermenge der Elektrolyse (175) überführt wird.

Anspruch 49:

Verfahren nach Anspruch 47 oder ~~48~~, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Waschflüssigkeit neutral bis alkalisch gefahren  
wird.

Anspruch 50:

Verfahren nach Anspruch 47 oder einem der vorhergehenden,  
daß die Reduktion im Regenerationsbehälter (177) durchgeführt  
wird.

1 / 10

三

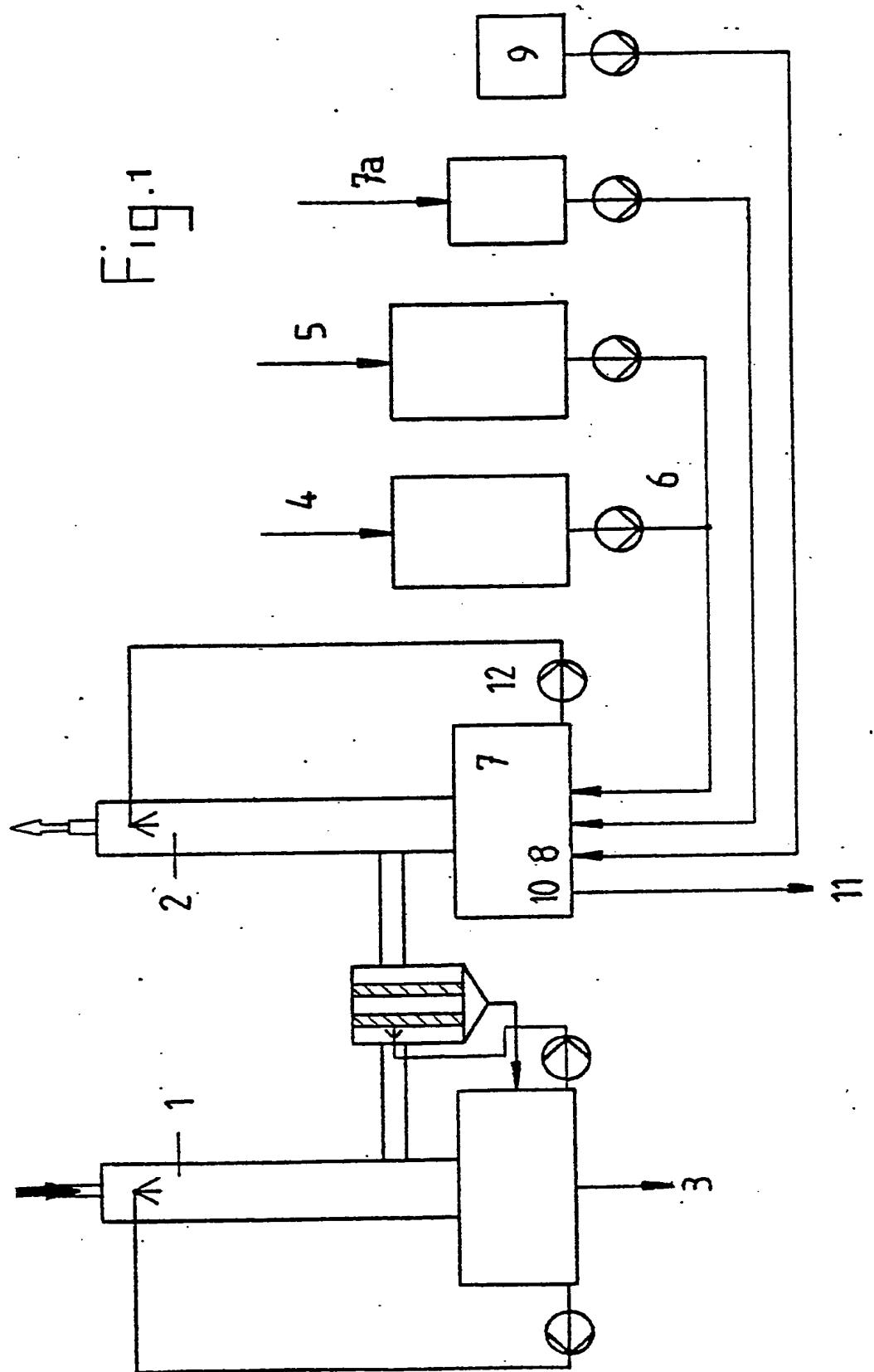
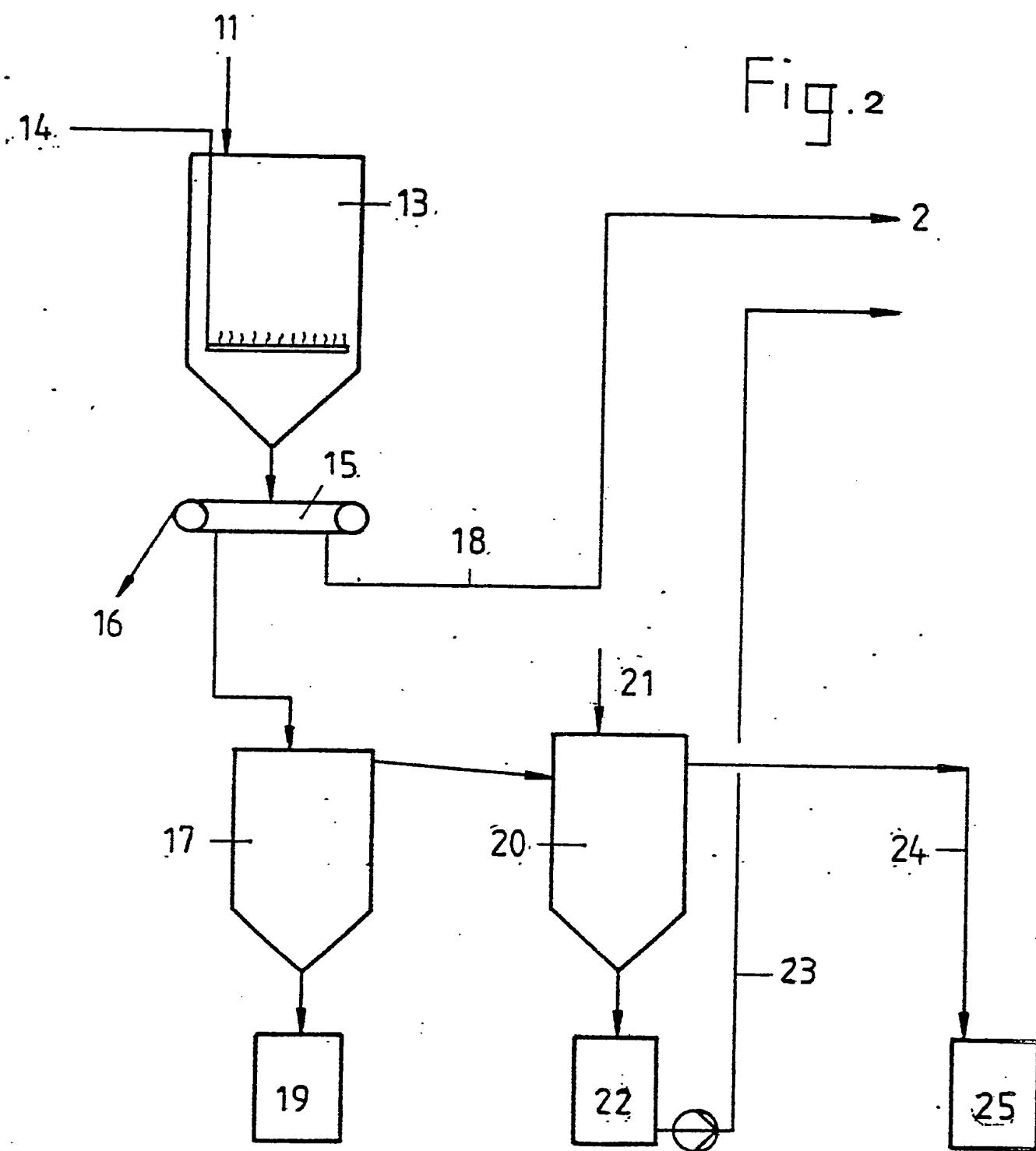
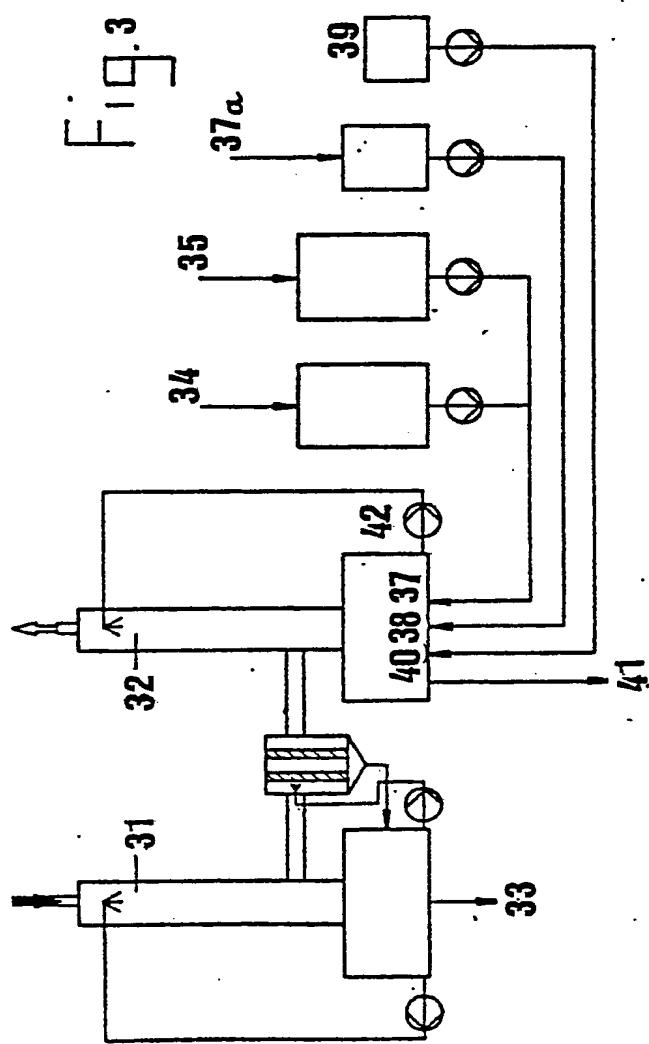
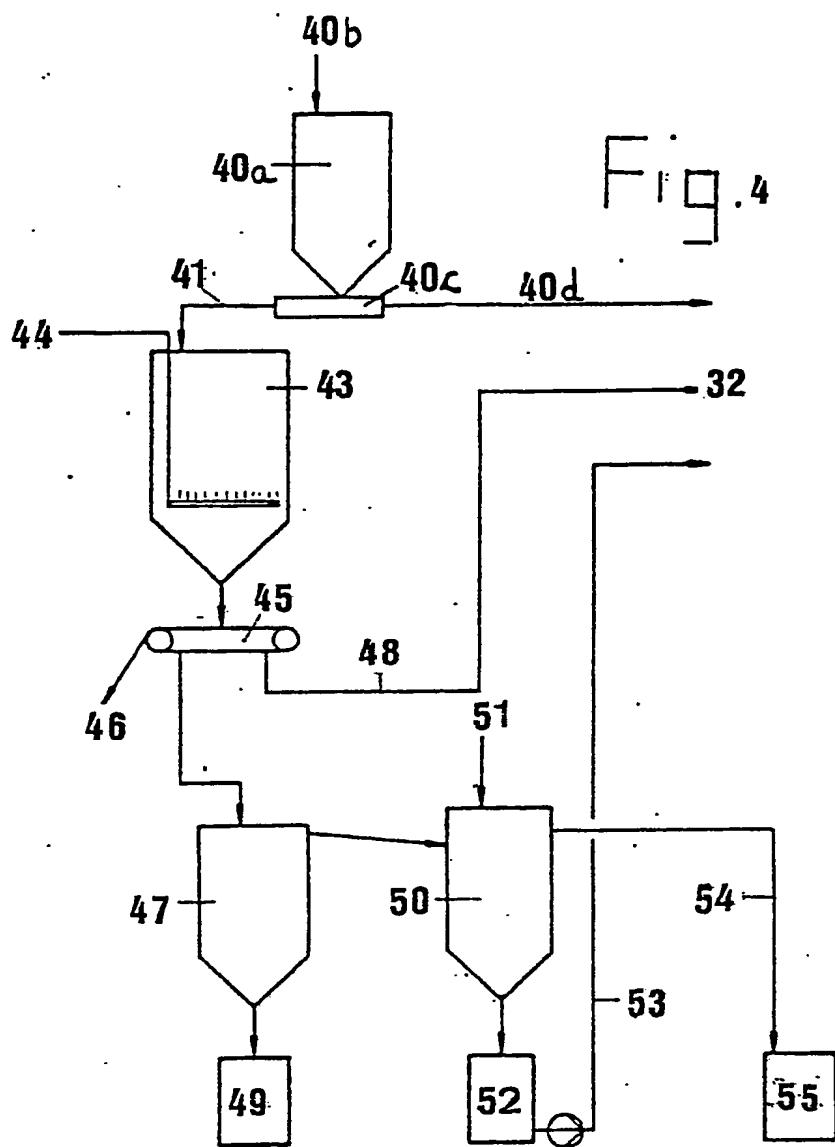


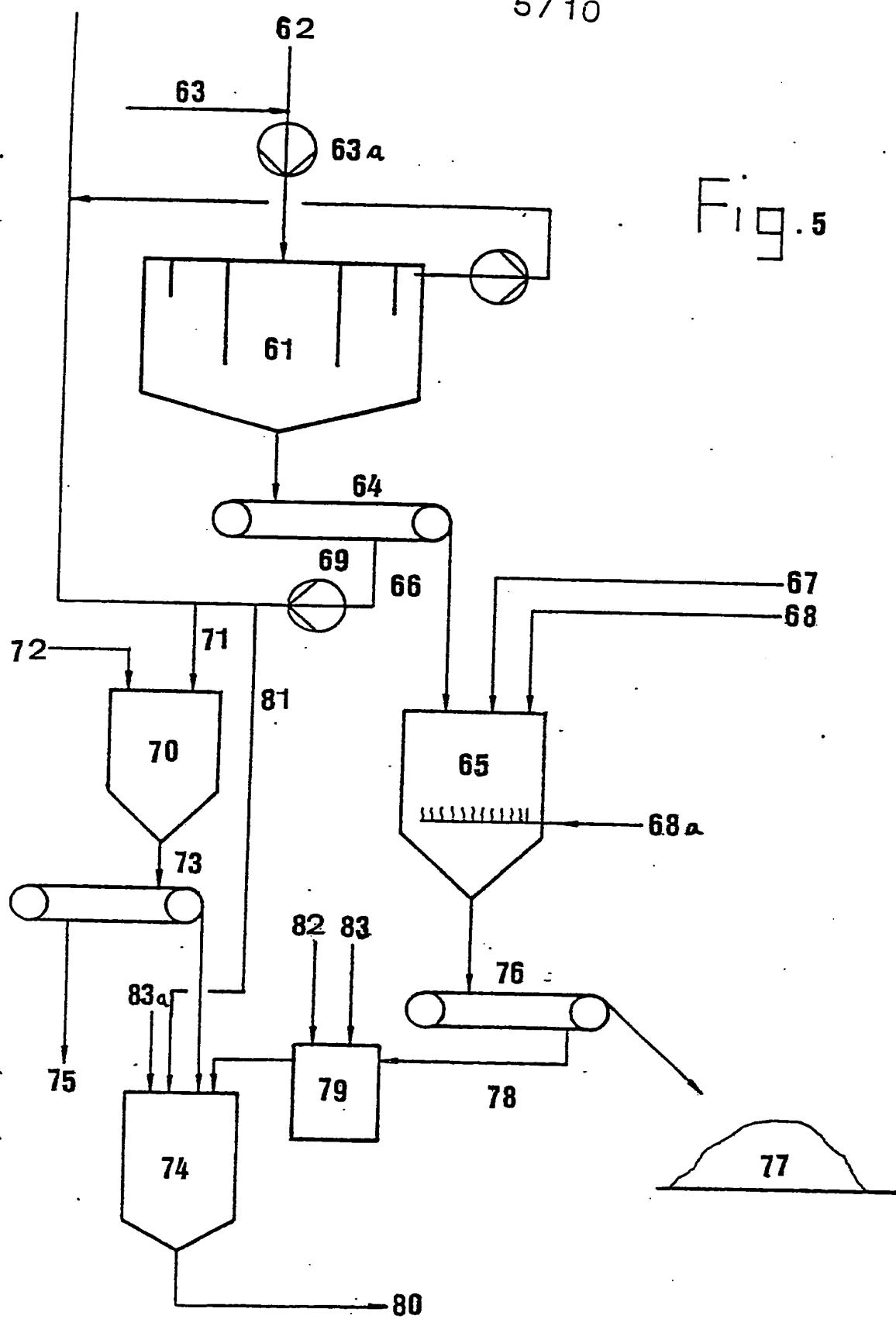
Fig. 2

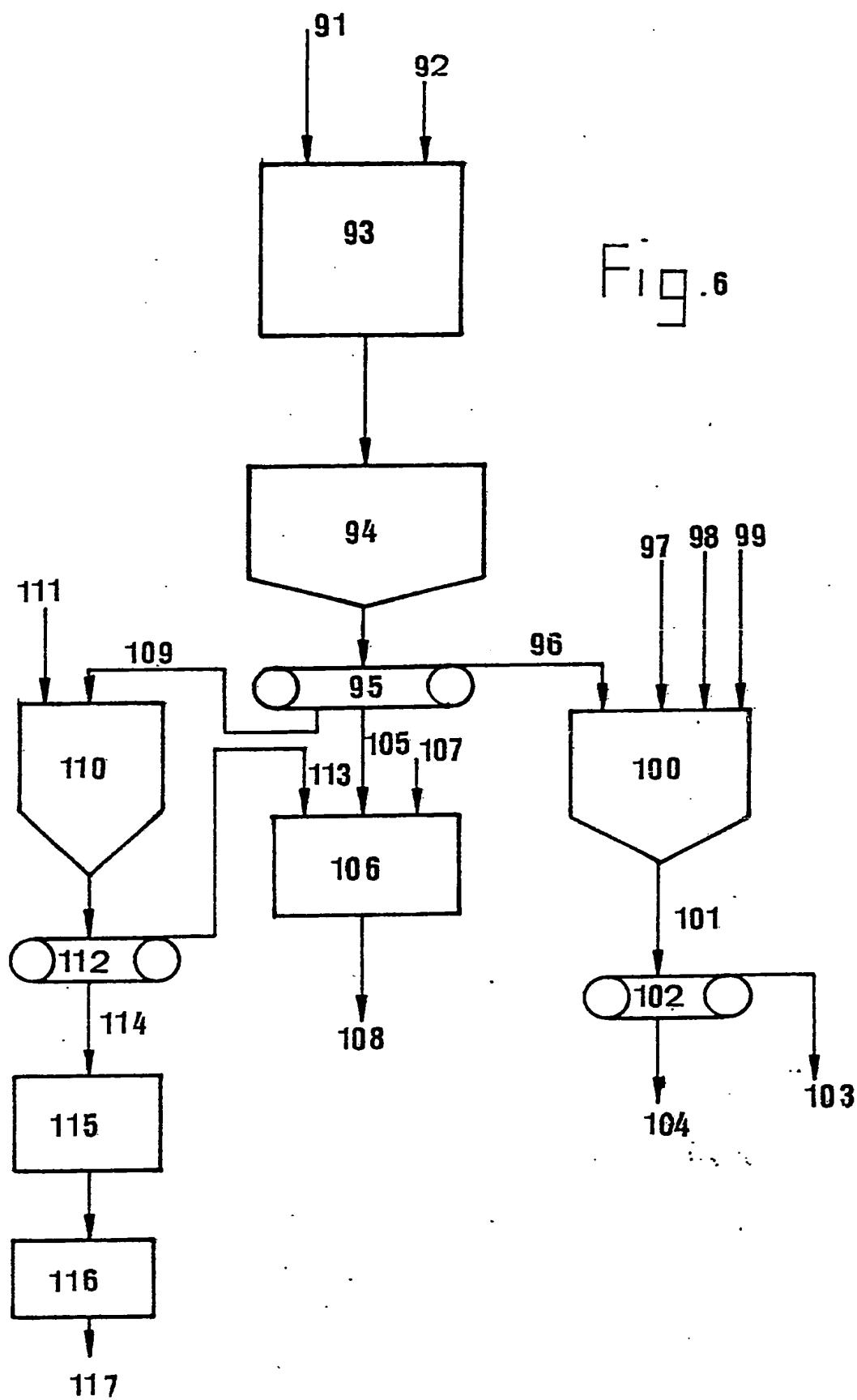






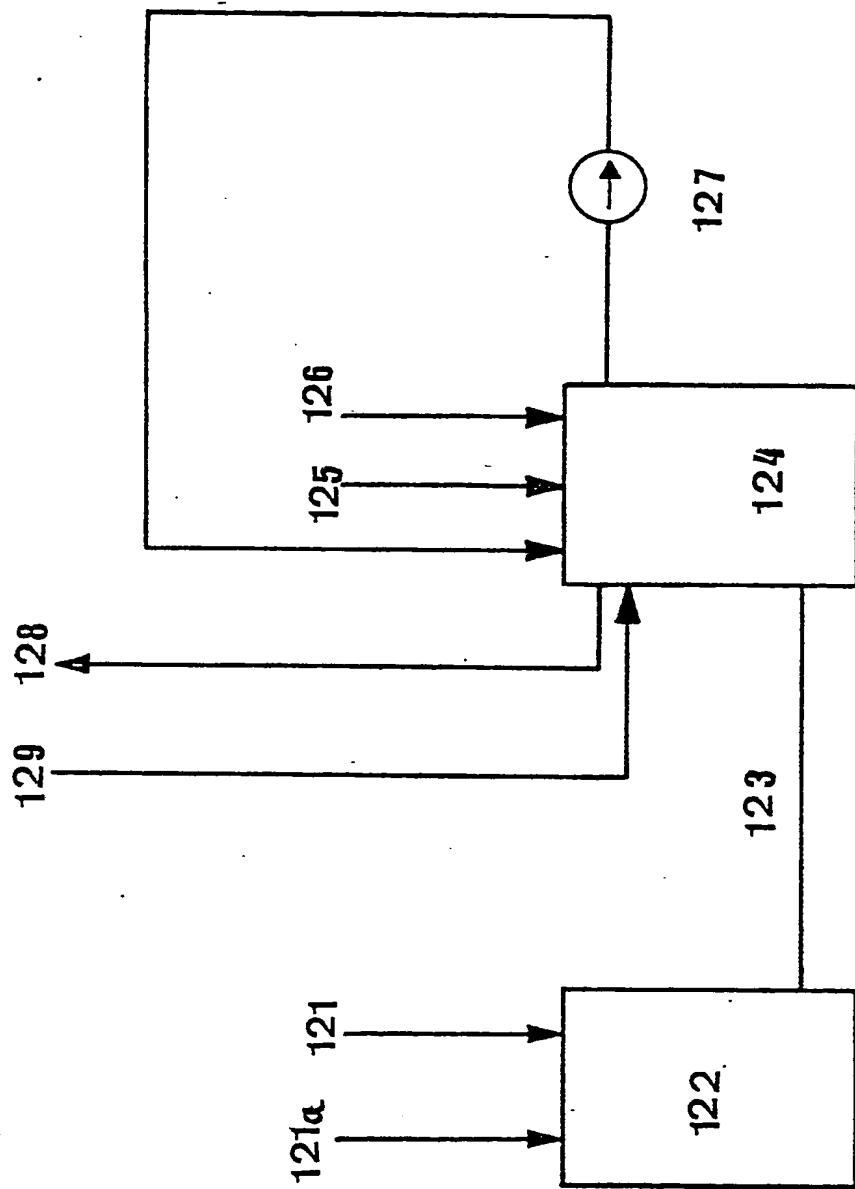
5 / 10

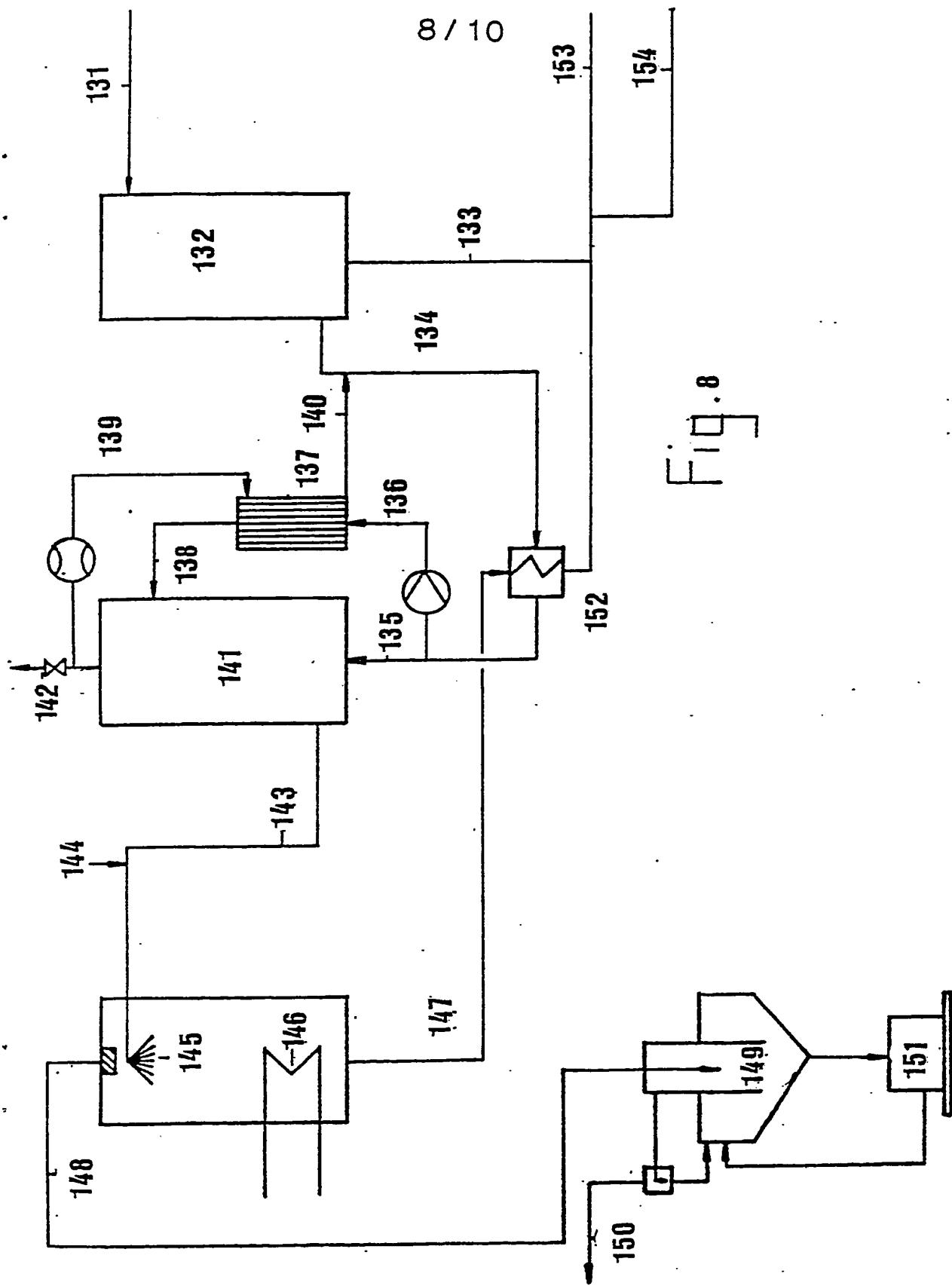




7 / 10

Fig. 7





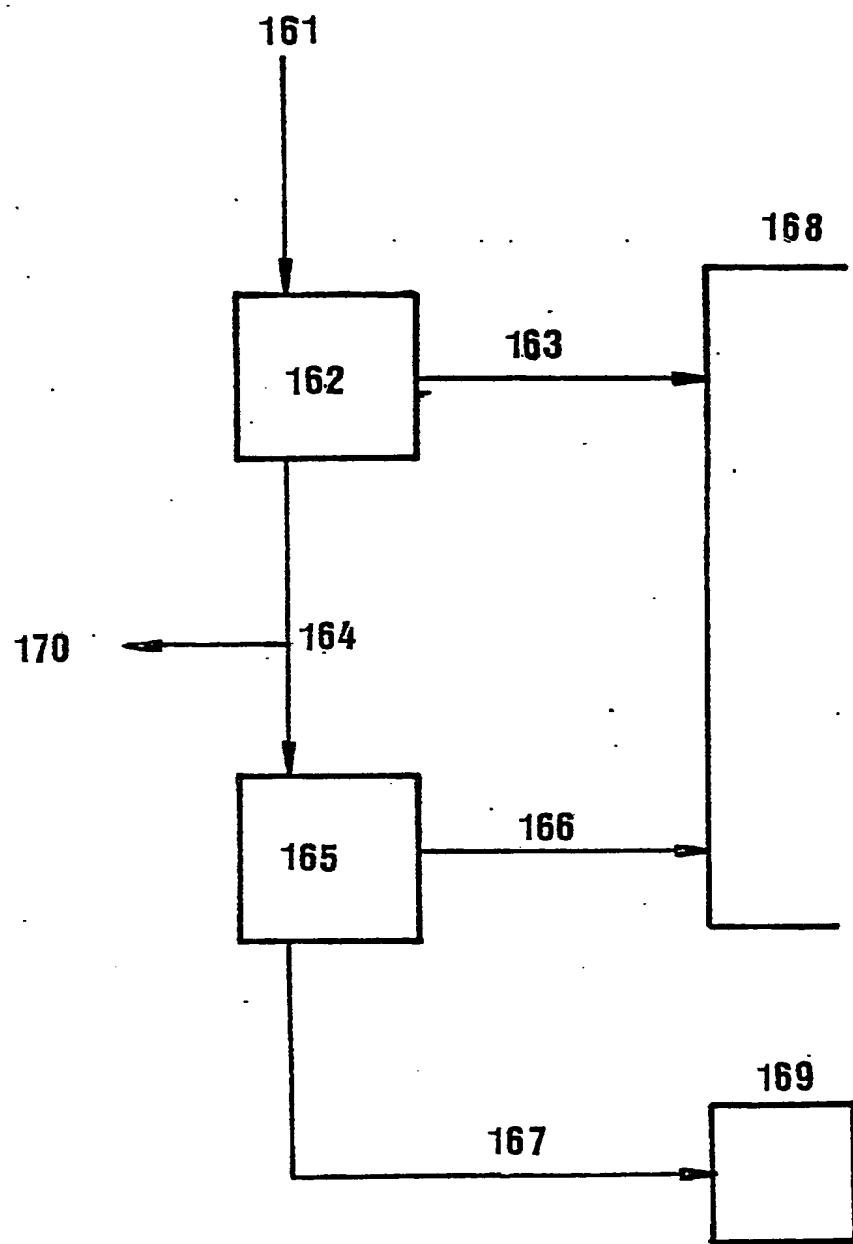
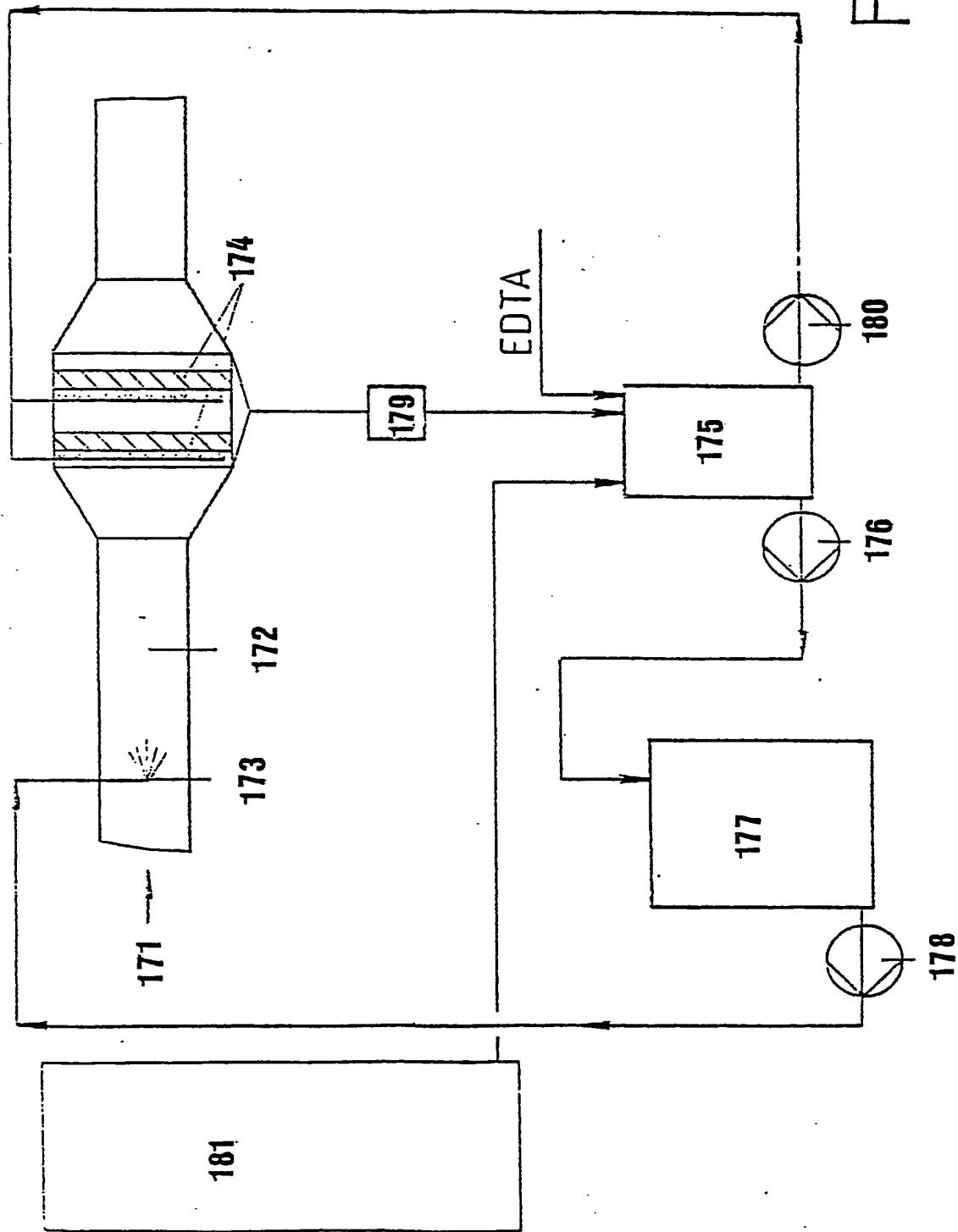


Fig. 9

Fig. 10



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 86/00207

## **I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER** (If several classification symbols apply, indicate all) \*

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.4 B 01 D 53/34

## **II. FIELDS SEARCHED**

Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl.4	B 01 D 53

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>

## **III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT\***

Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>10</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>11</sup>	Relevant to Claim No. <sup>12</sup>
A	WO, A, 85/03238 (H. HÖLTER) 01 August 1985	
A	DE, A, 2703157 (HITACHI LTD.) 28 July 1977	
A	DE, A, 2833440 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.) 08 February 1979	
A	US, A, 4267155 (YOSHIO KOBAYASHI) 12 May 1981	

- \* Special categories of cited documents: <sup>10</sup>
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

## **IV. CERTIFICATION**

Date of the Actual Completion of the International Search

23 August 1986 (23.08.86)

Date of Mailing of this International Search Report

25 September 1986 (25.09.86)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 86/00207 (SA 13108)

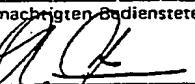
This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 09/09/86.

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A- 8503238	01/08/85	DE-A- 3402383 AU-A- 3885785 EP-A- 0168453 DE-A- 3412757 JP-T- 61501011 DE-A- 3409526 DE-A- 3411007 DE-A- 3414152 DE-A- 3414471 DE-A- 3415150 DE-A- 3419611 DE-A- 3422780 AU-A- 4390085 DE-A,C 3427550 DE-C- 3428108 DE-A- 3429663 DE-A- 3430017 DE-A- 3440782 DE-A- 3441340 DE-A- 3441339 DE-A- 3445203 DE-A- 3447494 DE-A- 3447519 DE-A- 3447425	01/08/85 09/08/85 22/01/86 31/10/85 22/05/86 26/09/85 03/10/85 17/10/85 17/10/85 31/10/85 28/11/85 02/01/86 02/01/86 06/02/86 03/04/86 13/02/86 27/02/86 07/05/86 22/05/86 15/05/86 12/06/86 10/07/86 10/07/86 17/07/86
DE-A- 2703157	28/07/77	JP-A- 52090475	29/07/77
DE-A- 2833440	08/02/79	JP-A- 54028274 US-A- 4186176 JP-A- 54072799	02/03/79 29/01/80 11/06/79
US-A- 4267155	12/05/81	None	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 86/00207

<b>I. KLASSEKIFICATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. <sup>4</sup> B 01 D 53/34		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. <sup>4</sup>	B 01 D 53	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	WO, A, 85/03238 (H. HÖLTER) 1. August 1985	
A	DE, A, 2703157 (HITACHI LTD.) 28. Juli 1977	
A	DE, A, 2833440 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.) 8. Februar 1979	
A	US, A, 4267155 (YOSHIO KOBAYASHI) 12. Mai 1981	
-----		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 23. August 1986	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <b>25 SEP 1986</b>	
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Beamten <b>L. ROSSI</b> 	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 86/00207 (SA 13108)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 09/09/86

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A- 8503238	01/08/85	DE-A- 3402383 AU-A- 3885785 EP-A- 0168453 DE-A- 3412757 JP-T- 61501011 DE-A- 3409526 DE-A- 3411007 DE-A- 3414152 DE-A- 3414471 DE-A- 3415150 DE-A- 3419611 DE-A- 3422780 AU-A- 4390085 DE-A, C 3427550 DE-C- 3428108 DE-A- 3429663 DE-A- 3430017 DE-A- 3440782 DE-A- 3441340 DE-A- 3441339 DE-A- 3445203 DE-A- 3447494 DE-A- 3447519 DE-A- 3447425	01/08/85 09/08/85 22/01/86 31/10/85 22/05/86 26/09/85 03/10/85 17/10/85 17/10/85 31/10/85 28/11/85 02/01/86 02/01/86 06/02/86 03/04/86 13/02/86 27/02/86 07/05/86 22/05/86 15/05/86 12/06/86 10/07/86 10/07/86 17/07/86
DE-A- 2703157	28/07/77	JP-A- 52090475	29/07/77
DE-A- 2833440	08/02/79	JP-A- 54028274 US-A- 4186176 JP-A- 54072799	02/03/79 29/01/80 11/06/79
US-A- 4267155	12/05/81	Keine	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :  
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82